



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIFUZIVITA HUMINOVÝCH HYDROGELŮ

DIFFUSIVITY OF HUMIC HYDROGELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Král

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1009/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Jan Král**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Difuzivita huminových hydrogelů

Zadání diplomové práce zadání:

Seznámit se s problematikou difuzivity huminových hydrogelů, literární rešerše. Zvolit vhodný způsob studia, vybrat systémy vhodné pro studium a metody analýzy. Navrhnout a realizovat vlastní experimenty, zpracovat data a vyvodit závěry ze získaných výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jan Král
student(ka)

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na studium difúze měďnatých iontů v hydrogelech huminových kyselin. Celkem pět různých standardů huminových kyselin a jeden vzorek huminové kyseliny připravený ze stejného zdroje jako v rámci bakalářské práce, na kterou tato práce navazuje, bylo použito pro přípravu roztoků huminových kyselin. Z těchto roztoků byly následně připraveny agarózové hydrogely, které byly použity v difúzních experimentech.

Cílem práce bylo porovnat transportní vlastnosti jednotlivých standardů mezi sebou navzájem a také s huminovou kyselinou připravenou ze zdroje použitého v rámci bakalářské práce. Měřítkem, které sloužilo k určení transportních vlastností, bylo porovnání efektivních difúzních koeficientů. K jejich stanovení byla použita metoda difúze z okamžitého plošného zdroje. Ta je založena na monitorování časového vývoje difúzních profilů měďnatých iontů v gelech. Měďnaté ionty byly jako difundující médium zvoleny pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k huminovým kyselinám.

KLÍČOVÁ SLOVA

difúze, huminové kyseliny, hydrogel, měďnaté ionty, okamžitý plošný zdroj, efektivní difúzní koeficient

ABSTRACT

Presented diploma thesis focuses on the study of diffusion of cupric ions in humic acid gels. A total of fifth different standards of humic acids and one sample humic acid prepared from same source as in bachelor's thesis, on which this thesis continues, were used for preparation solutions of humic acids. Thereafter, these solutions were used for preparation of agarose hydrogels, which were necessary in following diffusion experiments.

The objective of the work was to compare transport properties of humic standards between themselves and then compare standards with humic acid prepared from same source as in bachelor's thesis. Measure, which was used to determine the transport properties, was comparison of effective diffusion coefficients. Method of instantaneous planar source diffusion was used to compare them. This method was based monitoring temporal evolution of diffusion profiles of cupric ions in humic hydrogels. Copper ions were selected as diffusing medium because of their high affinity and strong bonds to humic acids.

KEYWORDS

diffusion, humic acids, hydrogel, cupric ions, instantaneous planar source, effective diffusion coefficient

KRÁL, J. *Difuzivita huminových hydrogelů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 58 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Velmi rád bych zde poděkoval vedoucí mé práce prof. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za její odborné rady, energii i čas, které mi věnovala. Zvláštní poděkování patří mé rodině za zázemí a neustálou podporu během studia.

OBSAH

1	Úvod	8
2	Teoretická část	9
2.1	Huminové látky.....	9
2.1.1	Úvod o huminových látkách	9
2.1.2	Vznik huminových látek	10
2.1.3	Dělení huminových látek	12
2.1.4	Struktura a vlastnosti huminových látek	13
2.1.5	Vazebné možnosti huminových látek	16
2.1.6	Využití huminových látek	18
2.2	Gely	20
2.2.1	Vznik gelů	20
2.2.2	Dělení gelů	21
2.2.3	Využití hydrogelů na bázi huminových látek	24
2.3	Difúze.....	26
2.3.1	Fickovy zákony	26
2.3.2	Okamžitý plošný zdroj	27
3	Současný stav řešené problematiky	29
4	Experimentální část	32
4.1	Použité chemikálie	32
4.2	Použité přístroje	32
4.3	Zdroje huminových látek.....	32
4.4	Izolace a příprava huminové kyseliny	33
4.5	Příprava roztoků huminových kyselin	33
4.6	Příprava agarosových gelů huminových kyselin	33
4.7	Infračervená spektrometrie.....	33
4.8	Termická analýza	34
4.9	Elementární analýza.....	34
4.10	Difúze z okamžitého plošného zdroje	35
5	Výsledky a diskuze.....	36
5.1	Charakterizace huminových kyselin	36
5.1.1	Elementární analýza	36
5.1.2	Termická analýza	36
5.1.3	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	37

	5.2	Difúzní experimenty	41
6		Závěr	51
7		Seznam použité literatury	52
8		Seznam použitých zkratek a symbolů	57
	8.1	Použité symboly	57
	8.2	Použité zkratky	58

1 ÚVOD

Neustálé znečišťování životního prostředí je v dnešní době jedno z nejvíce probíraných témat, což je způsobeno stále rostoucím rozvojem průmyslu a zemědělství na celém světě. Tomuto rozsáhlému problému může velkou částí pomoci samotná půda, jejíž nedílnou součástí jsou i huminové látky, jakožto hlavní aktivní látka humusu.

Nevyskytují se však jenom v půdě, jedná se totiž o nejvíce rozšířený organický materiál na zemském povrchu. Jednotlivé frakce huminových látek (huminové kyseliny, fulvinové kyseliny a huminy) se v životním prostředí vyskytují v různorodých formách. Převážně však v nerozpuštěné formě, kde jsou součástí organominerálního komplexu, avšak můžeme je nalézt také ve formě koloidních roztoků či gelů.

Huminové kyseliny obsahují ve své struktuře především skupiny s aromatickými jádry. Mezi funkčními skupinami jsou nejvíce zastoupeny skupiny karboxylové a fenolické, které jsou zodpovědné za jejich kyselost a reaktivitu (tvorbu komplexů s kovy).

Tématem práce je difúze měďnatých iontů v agarózových hydrogelech s obsahem huminových kyselin z okamžitého plošného zdroje. Důvodem je fakt, že gelová forma huminových kyselin je nejvhodnější pro simulaci reálného prostředí, ve kterém se huminové kyseliny vyskytují v přírodě. Navíc je příprava takové gelové formy nenáročná. Gel se dá připravit v definovaných tvarech a velikostech, což je nezbytné pro výpočty. Proto je tato gelová forma využívána pro studium transportních jevů. Měďnaté ionty byly vybrány jako difundující médium pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k huminovým kyselinám. Difúze byla charakterizována pomocí hodnot difúzních toků a efektivními difúzními koeficienty. Data potřebná pro výpočet těchto veličin byla získána monitorováním časového vývoje difúzních profilů měďnatých iontů v gelech na základě UV–VIS měření absorpance v závislosti na vzdálenosti od zdroje.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

Huminové látky (HL) a jejich pozoruhodné vlastnosti jsou již dlouhou dobu předmětem zájmu mnoha vědců po celém světě. Ruku v ruce se stále rostoucím rozvojem vědy a techniky jde vývoj nových fyzikálně-chemických metod, které napomáhají k lepšímu prostudování vlastností HL. I přes tuto skutečnost je znalost struktury těchto látek, ve srovnání s biopolymery živočišného původu, stále pozadu. Se stále stagnujícím množstvím znalostí v otázce struktury huminových látek se vědci zaměřují na objasnění jejich funkce v přírodě a potenciální využití (v průmyslu, biomedicíně či ochraně životního prostředí).

2.1.1 Úvod o huminových látkách

Huminové látky jsou považovány za jednu z nejvýznamnějších součástí přírodní organické hmoty v půdě, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a sedimentech, avšak lze je nalézt také v povrchové a podzemní vodě. [1].

Jednou z možností, jak si lze HL definovat, je jako specifickou skupinu vysoce molekulárních látek, jež jsou obvykle tmavého zbarvení, avšak není to pravidlem. Vznikají v důsledku chemického a biologického rozkladu organické hmoty (např. zbytky rostlinných a živočišných těl) a syntetickou činností mikroorganismů, tento proces se nazývá humifikace. Obsah HL v přírodních matricích se pohybuje v rozsahu od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (půda), až po desítky procent (lignit, rašelina). Výrazně vysoký obsah huminových látek, v porovnání s ostatními matricemi, vykazuje hnědé uhlí (lignit, leonardit) a rašelina. Podíly HL v jednotlivých přírodních matricích jsou uvedeny v Tab. 1. Při porovnání množství uhlíku navázaného na huminové kyseliny půd, rašelin a uhlí vyplývá, že je téměř desetkrát větší než množství uhlíku obsaženého v živých organismech [2–5].

Bez HL by nebyl život na zemi prakticky možný, neboť tyto látky stojí za vytvářením příznivého životního prostředí a jsou nepostradatelné pro půdní mikroorganismy. HL také postupně dodávají živým organismům základní živiny, které jsou postupem času spotřebovávány, což huminové látky výrazně odlišuje od minerálních látek, které také obsahují živiny [6, 7].

Tab. 1 Podíl hmot. % HL u vybraných přírodních materiálů [6]

zdroj	hmotnostní %
lignit	40–85
rašelina	10–40
hnědé uhlí	10–30
hnůj	5–15
kompost	2–5
půda	1–5
usazeniny	1–5
černé uhlí	0–1

2.1.2 Vznik huminových látek

Přestože se výzkumem ohledně vzniku HL věnuje mnoho vědeckých týmů po celém světě, nebylo doposud dosaženo jednoznačného závěru přesného mechanismu geneze. Proces vedoucí ke vzniku HL se nazývá humifikace, konkrétně se jedná o soubor mnoha biochemických reakcí. Vědci se však na cestě procesu humifikace nedokážou shodnout, což je příčinou existence několika teorií popisujících vznik HL. Jediným faktem, na kterém se tyto teorie shodují, je, že prvotním zdrojem jsou převážně zbytky rostlin. Mezi nejrozšířenější teorie patří Walksmanova „ligninová“ teorie, teorie kondenzovaných cukrů s aminy a polyfenolová teorie, které shrnul Stevenson (Obr. 1). Lze však konstatovat, že v přírodě dochází k jejich vzájemné kombinaci. A to hlavně v závislosti na lokalitě a druhu sedimentu [7–10].

Walksmanova „ligninová“ teorie

považuje rostlinný lignin za hlavní prekurzor vzniku huminových látek. Na základě této teorie jsou méně stabilní molekuly během prvního kroku (mikrobiální degradace ligninu) rozloženy, zatímco stabilnější části biopolymerů jsou rozloženy neúplně, nebo zůstávají zachovány (cesta 4).

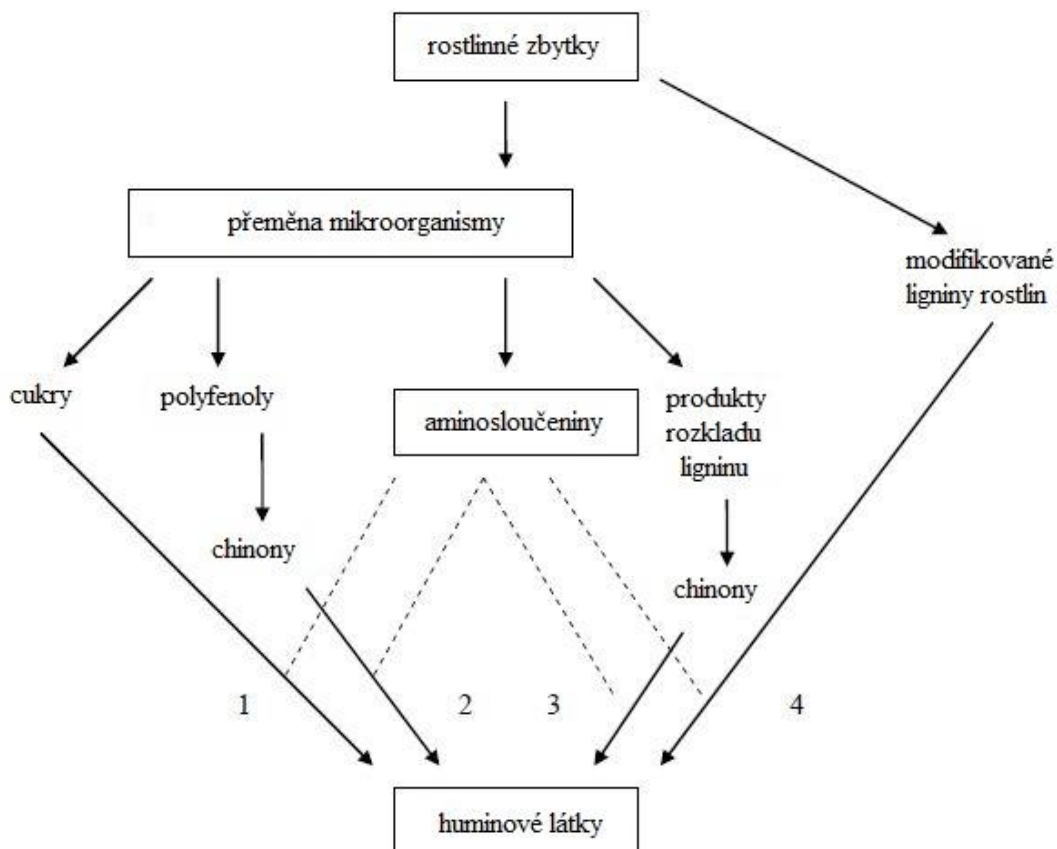
Neúplně rozložený lignin může dále podléhat několika změnám. Mezi pravděpodobné modifikace je možno zařadit odštěpení methoxylových skupin ($-OCH_3$). Dalším změnou je vznik *o*-hydroxyfenolů a oxidace koncových alifatických částí molekuly, čímž dochází ke vzniku karboxylových skupin ($-COOH$). Při ztrátě methoxylových skupin a následné oxidaci koncových alifatických částí molekuly obsahují molekuly prekurzory vyšší obsah kyslíků a menší obsah uhlíků [7, 9].

Teorie kondenzovaných cukrů s aminy

Dle této teorie se mikroorganismy přímo nepodílejí na genezi HL (cesta 1). Na mikroorganismech je závislé pouze štěpení polysacharidů na monosacharidy a bílkovin na jednotlivé aminokyseliny. Následně dochází k adici aminoskupiny ($-NH_2$) z aminokyseliny na karbonylovou skupinu pocházející z monosacharidu za vzniku *N*-substituovaných glykosylaminů. Poté dochází k přesmykům, fragmentaci molekul a ztrátě vody. Tímto mechanismem dochází ke vzniku tří-uhlíkatých zbytků aldehydů a ketonů, které jsou ochuzeny o molekuly vody (např. glyceraldehyd, hydroxyaceton a dihydroxyaceton). Následnou polymerizací v přítomnosti aminosloučenin dochází ke vzniku hnědě zbarvených produktů, podobných HL [8, 10].

Polyfenolová teorie

Polyfenolová teorie popisuje genezi huminových látek z polyfenolových jednotek, které jsou syntetizovány z přeměny mikroorganismů. V prvním kroku dochází k rozkladu odumřelých rostlinných tkání na základní strukturní jednotky. Během tohoto procesu jsou porušeny vazby ligninu s celulózou a postranní alifatické řetězce jsou demethylovány a následně oxidovány na polyfenoly. Tyto polyfenoly jsou enzymaticky přeměněny na chinony a mají porušený aromatický kruh. Přičemž reagují se sloučeninami obsahujícími dusík (aminosloučeniny) a při následné polymerizaci jsou syntetizovány huminové látky. Nejprve dochází k vzniku fulvinových kyselin (FK), dále huminových kyselin (HK) a nakonec huminů (HU). HK mohou vznikat z polyfenolů ligninového původu (cesta 3) nebo neligninového původu (cesta 2), které jsou syntetizovány mikroorganismy [7, 10].



Obr. 1 Humifikační procesy podle Stevensona [8]

Nově se však na problematiku vzniku HL pohlíží jako na dvoustupňový proces. Nejprve dochází k biodegradaci matric prekurzorů (rostlinných a živočišných zbytků) na jednodušší stavební jednotky. V druhém kroku probíhá formování degradačních produktů z prvního kroku do supramolekulárních struktur. Ty jsou stabilizovány slabými vazebnými interakcemi, jako jsou *van der Waalsovy síly*, *vodíkové vazby*, přičemž převažují *hydrofobní interakce* [10].

2.1.3 Dělení huminových látek

HL jsou definovány jako skupina vysoce molekulárních látek, které mají velice podobnou chemickou strukturu [4]. Vyskytují se však drobné rozdíly, pomocí kterých je lze rozlišit. Jedním z nich je rozdíl jejich acidobazické rozpustnosti, podle kterého můžeme huminové látky rozdělit do tří frakcí [5]:

- huminové kyseliny,
- fulvinové kyseliny,
- huminy.

Huminové kyseliny, jakožto majoritní frakce huminových látek, jsou nerozpustné ve vodném prostředí s hodnotou pH nižší než 2, v zásaditém prostředí jsou však zcela rozpustné. Důvod, proč jsou HK nerozpustné při hodnotách pH nižších než 2, je ten, že

při této hodnotě pH dochází k protoaci karboxylových skupin obsažených ve struktuře HK, ty se tak stávají nerozpustnými a může to vézt až k jejich vysrážení.

Naproti tomu fulvinové kyseliny jsou rozpustné při všech hodnotách pH. To je zapříčiněno vyšším obsahem karboxylových skupin a menším obsahem aromatických skupin, což jim zajišťuje vyšší obsah kyslíku ve funkčních skupinách než ostatní frakce HL.

Studie huminů ukázaly, že jsou velmi podobné HK. Jejich difference spočívá ve velmi silném vázání huminů s anorganickými složkami půdy (kovy, jíly), což způsobuje jejich nerozpustnost jak v zásaditých, tak v kyselých roztocích [9–12].



Obr. 2 Vybrané vlastnosti frakcí HL [11]

Z Obr. 2 je zřejmé, že zbarvení, fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých frakcí HL jsou poměrně rozdílné. Fulvinové kyseliny jsou charakteristické světle žlutým až žlutohnědým zbarvením, což jde ruku v ruce s molární hmotností FK. Proto s rostoucí molární hmotností přechází světlé zbarvení přes šedo-černou až na černé, což je charakteristické pro HK a HU. Zbarvení není jediná vlastnost HL, která je závislá na molární hmotnosti. Dalším je procentuální zastoupení kyslíku a uhlíku. Ovlivněn je taktéž stupeň rozpustnosti a kyselost jednotlivých frakcí HL. Tyto rozdíly mezi frakcemi dané molekulovou hmotností vysvětluje různý počet funkčních skupin (karboxylových, fenolických) a stupeň polymerace [12, 13].

2.1.4 Struktura a vlastnosti huminových látek

Huminové látky jsou z hlediska struktury velmi složité a v důsledku toho nejsou doposud zcela přesně popsány. Dle nejnovějších studií lze konstatovat, že HL jsou koloidní chemické látky vzniklé kondenzací nebo polymerací jednodušších složek, jež obsahují řadu intramolekulárních a mezimolekulových nekovalentních vazeb [14].

Základními zastoupenými stavebními prvky HL jsou uhlík, vodík a kyslík. V aromatických a alifatických částech, tvořících páteř HL, lze nalézt převážně uhlík, zatímco kyslík se nachází převážně ve funkčních skupinách a etherových můstcích. Dalšími prvky vyskytujícími se ve struktuře HL jsou dusík, fosfor a síra, přičemž jejich množství je závislé na původu

a způsobu izolace. Elementární složení jednotlivých frakcí huminových látek je znázorněno v Tab. 2 [14, 15].

Tab. 2 Porovnání elementárního složení hlavních frakcí HL [15]

frakce	elementární složení v hm. % prvků			
	C	H	O	N
HK	52 – 62	2,5 – 5	30 – 39	3 – 5
FK	45 – 48	5 – 6	43 – 48,5	2 – 3

Mimo zjištění elementárního složení, potažmo struktury, huminových látek je nutné k jejich charakterizaci znát také zastoupení funkčních skupin. Ty nám poskytují základní informace o chování HL. Hlavními funkčními skupinami, které se vyskytují ve struktuře HL, jsou skupiny karboxylové, hydroxylové a metoxylové. Tyto skupiny jsou navázány jak na postranních řetězcích, tak na aromatických jádrech. Průměrné zastoupení hlavních funkčních skupin v jednotlivých frakcích HL je znázorněno v Tab. 3 [15, 16].

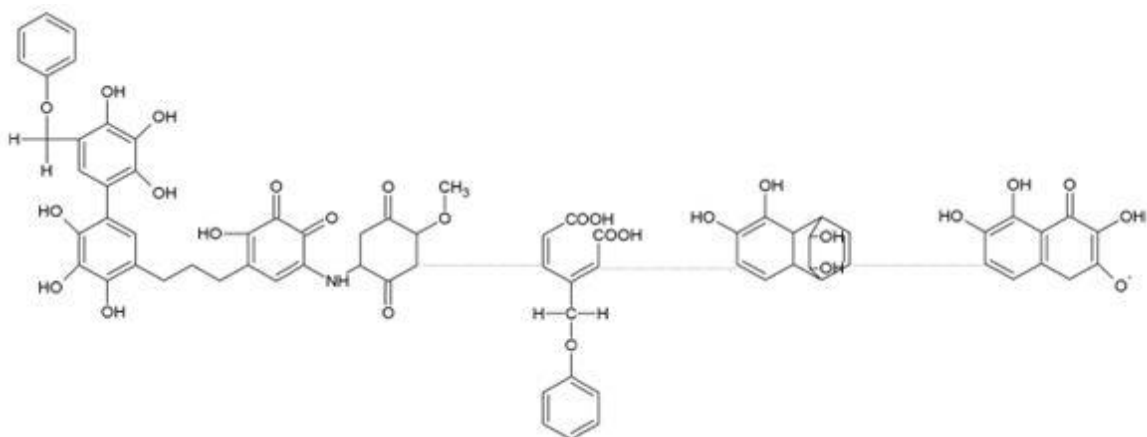
Tab. 3 Porovnání obsahu funkčních skupin v hlavních frakcích HL [16]

frakce	zastoupení funkčních skupin v hm. %				
	–COOH	–OH (alkohol)	–OH (fenol)	C=O	–OCH ₃
HK	4,4	3,3	1,9	1,2	0,3
FK	2,1	3,9	4	1,4	0,4

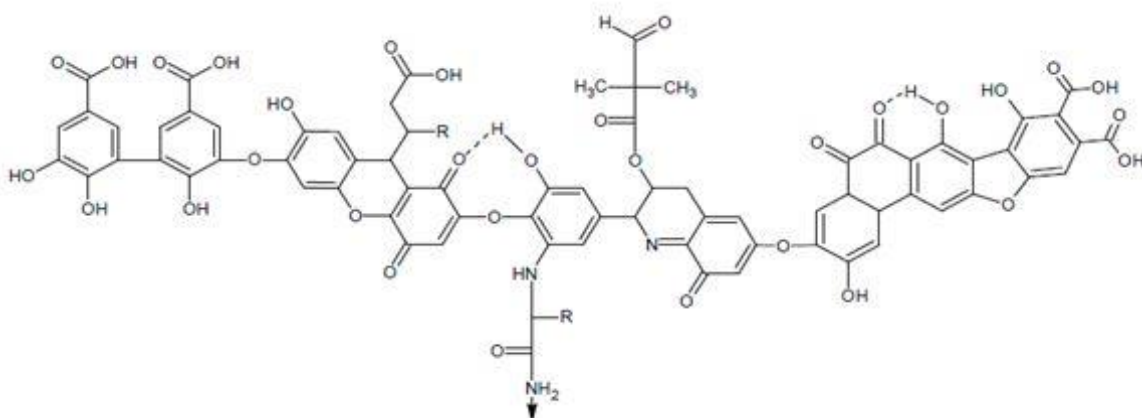
Vzhledem k různorodosti elementárního složení v jednotlivých frakcích HL, množství funkčních skupin a různým typům vazeb, je vytvoření konkrétního strukturního vzorce HL prakticky nedosažitelné. Proto existují doposud pouze hypotetické vzorce, které jsou odvozeny na základě elementárního složení, fyzikálních a chemických vlastností zkoumaných látek a znalostí funkčních skupin [14, 16].

Huminové kyseliny

Základem struktury těchto kyselin jsou aromatické kruhy, alifatické části, cukry, peptidy a aminokyseliny. Tato aromatická jádra a alkylové řetězce mohou být vázány přímo, nebo přes můstky: –N= (iminový), –NH– (aminový), –(CH₂)_n– (alkylový) a –O– (etherový). Vazba funkčních skupin je taktéž velmi rozmanitá. Obecně se HK vyskytují ve slabě disociované formě a vykazují tak polyaniontový charakter. Což znamená, že u nich převládá záporný náboj, jehož důsledkem mají schopnost vázat kationty. Jedny z nejpoužívanějších hypotetických struktur HK je vyobrazeny na Obr. 3 a Obr. 4 [15–17].



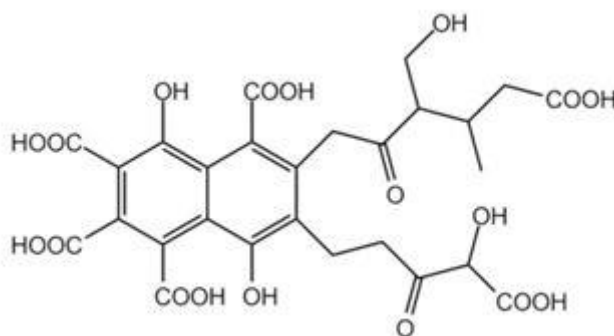
Obr. 3 Struktura HK podle Flaiga [17]



Obr. 4 Hypotetický strukturní vzorec HK podle Stevensona [8]

Fulvinové kyseliny

Struktura FK je více alifatická, a tudíž i méně aromatická oproti struktuře HK. Navíc obsahují ve srovnání s HK větší množství kyselých funkčních skupin, což je důvodem jejich vysoké rozpustnosti a kyselosti oproti HK. Hypotetický strukturní vzorec FK je zobrazen na Obr. 5 [17].



Obr. 5 Hypotetický strukturní vzorec FK podle Buffla [8]

2.1.5 Vazebné možnosti huminových látek

Z předešlé kapitoly vyplývá, že ve složité struktuře HL je obsaženo velké množství funkčních skupin schopných interagovat s rozmanitými typy chemických sloučenin. Tyto sloučeniny mohou být vázány různými typy interakcí:

Iontová vazba

Tento typ vazby je důsledkem působení elektrostatických sil mezi ionty v roztoku a snadno ionizovatelnými fenolovými a karboxylovými skupinami huminových látek. Tento typ vazby lze předpokládat u interakcí s ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin [7, 19].

Kovalentní vazba

V důsledku přítomnosti karboxylových a fenolických funkčních skupin může docházet ke vzniku kovalentní vazby mezi makromolekulární strukturou HL a kontaminantu, což je předpokladem pro imobilizaci tohoto polutantu. Kovalentní interakce lze dělit na reverzibilní a ireverzibilní [7, 18].

Koordinační vazba

Z hlediska imobilizace těžkých kovů v životním prostředí je tento typ vazebné interakce nejvýznamnější. Na této vazebné interakce mají největší podíl především funkční skupiny karboxylové a fenolické. Vznik a stabilita těchto příslušných vazeb je ovlivňována hodnotou pH. Ve slabě kyselé a neutrální oblasti se na tvorbě této vazby podílí především skupiny karboxylové. Při hodnotě pH vyšší než 7 dochází k disociaci protonu z fenolického hydroxyly a do koordinační vazby jsou zapojovány i fenolické skupiny. Obecně je známo, že stabilita vznikajících komplexů s kovy roste spolu s rostoucí hodnotou pH [20, 21].

Vodíkové můstky

Na základě přítomnosti některých funkčních skupin obsažených ve struktuře HL lze předpokládat vznik tohoto druhu vazby. I přes její nízkou konstantu stability se významně podílí na vazebných možnostech huminových látek, přičemž vodíková vazba je přibližně desetkrát slabší než běžná vazba kovalentní [7, 20].

Hydrofobní interakce

Tento typ vazeb vzniká prostřednictvím nepolárních skupin (např. alkylových) nesených molekulami ve vodném roztoku. Principem je tendence hydrofobních skupin spojovat se ve vodě, přičemž tím zmenšují kontaktní plochu se sousedními molekulami vody působením Van der Waalsových sil nebo přesunem π elektronů [21].

Interakce s kovy

Huminové látky ve volné formě se ve volné přírodě vyskytují jen zřídka. Důvodem je jejich heterogenní povaha a vysoký počet různorodých vazebných míst. A proto se většina HL váže na minerální složku půdy, čímž vznikají následující struktury [7]:

- soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin,
- soli nízkomolekulárních organických kyselin,
- komplexy s jílly,

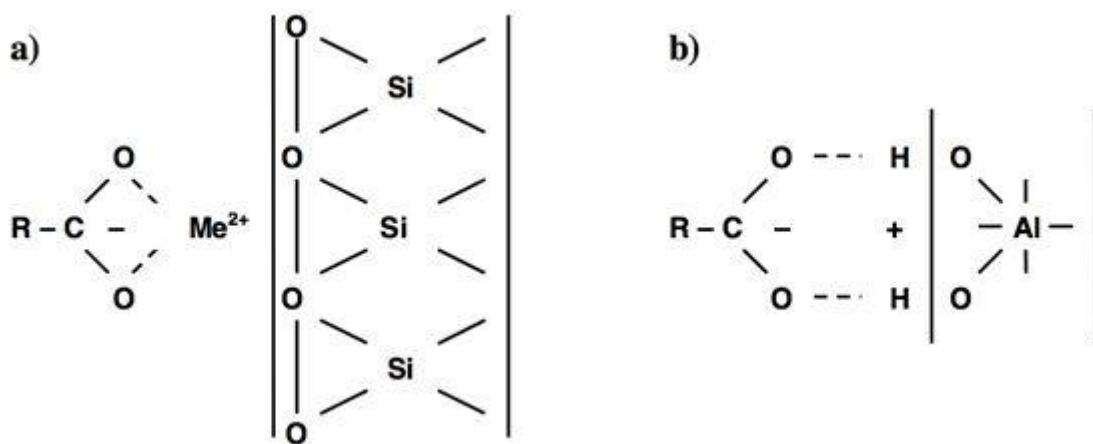
- komplexy s kovy.

Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin vznikají navázáním kationtů alkalických kovů (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} nebo Mg^{2+}) na karboxylové skupiny HL pomocí iontové vazby. Soli huminových kyselin se nazývají *humáty* a fulvinových kyselin *fulváty* [7, 8].

Soli nízkomolekulárních organických kyselin jsou tvořeny v důsledku působení organických kyselin (octové, šťavelové, či mléčné) na minerály (magnetit, kalcit, siderit apod.) [8, 20].

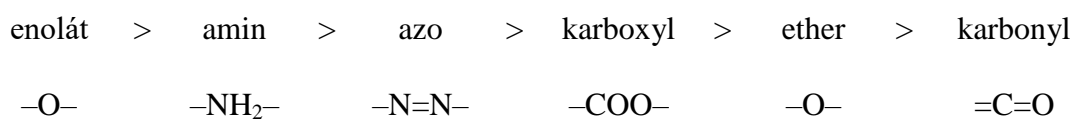
Komplexy s jíly vznikají interakcí HL s jílovými materiály v půdě, přičemž může docházet k změně fyzikálních, chemických a biologických vlastností půdní matrice. Mezi hlavní mechanismy vázání HL na jíly patří tyto interakce: [8, 21]:

- van der Waalsovy síly,
- kationtové můstky (Obr. 6),
- vodíkové vazby (Obr. 6),
- adsorpce do pórů jílu – pouze u nízkomolekulárních FK.



Obr. 6 Vazba huminových látek s jíly: a) kationtové můstky, b) vodíkové vazby

Komplexy s kovy jsou považovány za jedny z nejdůležitějších interakcí HL, neboť vytvářejí s kationty těžkých kovů velmi stabilní komplexy. Podstatou je náhrada molekul vody obklopující kovový iont pomocí jiných molekul nebo iontů, konkrétně zaplnění volného orbitalu kovu (centrálního atomu) elektrony donorových skupin ligandů (funkční skupina HL poskytující jeden či více volných elektronových párů). Právě cheláty obsahují vícedonorové ligandy, jež s kovem tvoří vnitřní kruhovou strukturu. Afinita funkčních skupin HL ke kovovým iontům a tvorbě koordinační vazby klesá v pořadí [8, 20–22]:



Dalšími funkčními skupinami, které však nemají takový význam, jsou sulfonové kyseliny ($-\text{SO}_3\text{H}$), thioly ($-\text{SH}$) a hydroxyly ($-\text{OH}$). Tendence kovových iontů tvořit stabilní komplexy

je obsažena v Irving a Williamsově řadě, kde klesá stabilita komplexů podle druhu vázaného kovů v pořadí: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [22].

Schopnost HL tvořit komplexy s kovovými ionty je závislá především na složení. V důsledku vysokého obsahu kyslíku se mezi přednostní skupiny v koordinační vazbě řadí především kyslíkaté skupiny, konkrétně skupiny karboxylové, fenolové a enolátové. Se zvyšujícím se obsahem těchto skupin roste komplexotvornost HL. Síla vazby je taktéž ovlivněna okolní strukturou funkčních skupin a sterickými efekty [21].

2.1.6 Využití huminových látek

Huminové látky jsou jedny z nejvíce zastoupených organických látek na Zemi, zároveň jsou také největší zásobárnou uhlíku. Jejich široké spektrum využití sahá od zemědělství, přes ochranu životního prostředí až po průmysl či medicínu. Tato skutečnost je posunuje do popředí zájmu nejen vědců, ale také nových firem v tomto oboru. V minulosti lidé využívali hnědé uhlí jako hlavní surovinu v chemickém průmyslu. Později bylo uhlí nahrazeno ropou. Lidé tak od pradávna využívali jedinečných vlastností HL, které jsou v uvedených surovinách obsaženy, aniž by o jejich charakteru a původu měli vůbec představu. V současnosti lze rozdělit aplikační oblasti HL do několika kategorií [23]:

- využití v zemědělství,
- aplikace v průmyslu,
- využití při ochraně životního prostředí,
- lékařské biomedicínské využití,
- palivo.

Využití v zemědělství

Díky svým výjimečným vlastnostem mají HL široké uplatnění v zemědělství, zejména jako hnojivo v podobě humátů. Huminové látky jsou energetickým základem biologických procesů v půdě probíhajících. Taktéž jsou zdrojem fyziologicky aktivních látek, které regulují růst a vývin rostlin. Navíc mají HL schopnost vázat nerozpustné kovové ionty, oxidy a hydroxidy, které poté pomalu uvolňují, čehož hojně využívají rostliny. Další pozitivní vlastností je vytváření pórů v půdě a přenos živin z půdy. Neméně významnou vlastností je urychlování procesu degradace organické hmoty, to je způsobeno aktivací bakterií urychlujících tento proces v důsledku působení HL [23].

Aplikace v průmyslu

Využití HL v průmyslu prozatím není široce rozšířeno, na rozdíl od ostatních odvětví. Existuje však několik oblastí průmyslu, kde se již uplatňují.

Jedním z těchto odvětví je stavebnictví, kde jsou HL využívány jako aditiva do cementů. Pozitivně ovlivňují disperzitu cementu a smáčivost vzniklých povrchů, celkově tak ovlivňují rychlost tuhnutí betonu. Těchto vlastností je taktéž využíváno v keramickém průmyslu, zde napomáhají ke zvyšování mechanické odolnosti keramiky a také při barvení keramiky. Schopnost pigmentace se uplatňuje mimo jiné v textilním průmyslu, využívá se zde tmavého

zbarvení HL k přípravě barviv. Barvit lze také dřevěnou dýhu a tím se spektrum použití rozšiřuje i na dřevozpracující průmysl. Další speciální využití HL zaujímá výroba elektricky vodivých papírů. Zde je využíváno chelatační a iontově výměnné schopnosti huminových látek. Tyto interakce mohou být zhodnoceny např. v přípravě náplní chromatografických kolon [23, 24].

Využití při ochraně životního prostředí

Pro oblast ochrany životního prostředí je využíváno schopnosti HL vázat ionty kovů a tvořit s nimi komplexy. Dále na sebe vážou toxické a nebezpečné látky jako jsou pesticidy, kyanidy, barviva a detergenty, čehož lze využít k odstranění těchto látek ze znečištěných půd i vod. S využitím vhodných vlastností HL je možnost také konstruovat různé filtry pro čištění kanálů a odpadních vod.

Obsah HL ve vodě se projevuje jejím žlutým až hnědým zbarvením a mírným zápachem. Z hygienického hlediska jsou však huminové látky závadné jen minimálně [23, 25].

Lékařské biomedicínské využití

Výčet léčebných účinků huminových látek je velmi široký a rozmanitý. Kromě antivirového, protiplísňového a antibakteriálního účinku byly objeveny a prokázány i jejich analgetické účinky (bolest zmírňující).

Přesto je nejvíce výrazné a využívané jejich protizánětlivé působení. HL jsou schopny vytvořit na povrchu sliznice ochranný film, čímž brání infekci a toxinům, aby nemohly proniknout do organismu. Vzhledem k jejich protizánětlivému účinku je lze použít jako doplněk v terapii kožních onemocnění (lupénka, ekzém). U těchto aplikací se HL používají ve formě gelů, mastí, krémů apod.

Dalším efektem huminových látek, který je využíván v medicínské oblasti, je jejich chelatační charakter. Tyto chelátové molekuly HL jsou schopny vázat toxické a nebezpečné kovy. Pracují tak v těle jako čisticí a transportní látky organických minerálů.

Negativní stránkou použití huminových látek ve farmacii je fakt, že mohou způsobovat mutagenezi DNA [24, 25].

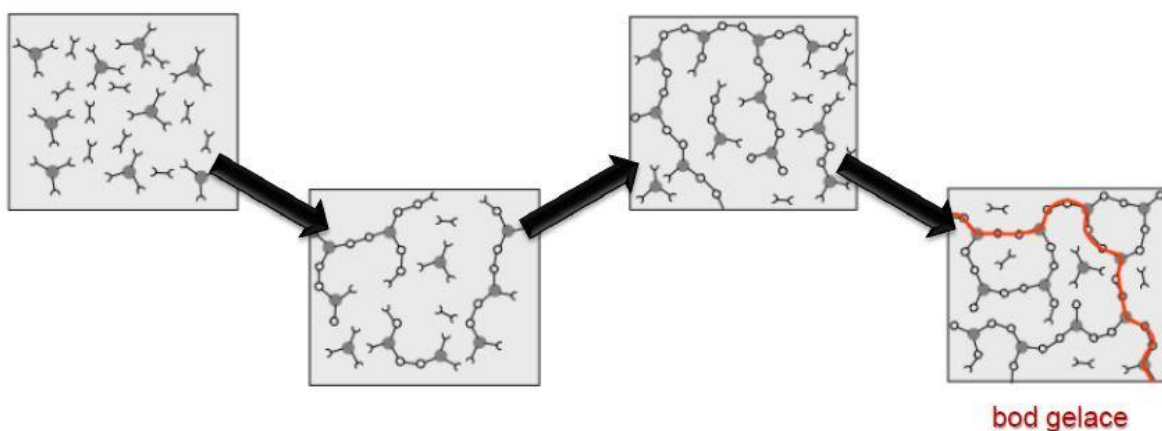
2.2 Gely

Gely lze zařadit mezi přírodní i syntetické látky. Z hlediska jejich struktury je lze popsat jako systémy tvořeny trojrozměrnou makromolekulární sítí. Ta je vytvářena souvislou strukturou procházející celým disperzním prostředím, což zahrnuje disperzní prostředí i disperzní podíl. Tvorbou takové souvislé struktury dojde k znehybnění disperzního podílu (částic), který poté může vykonávat pouze vibrační pohyby. Částice (disperzní podíl) mohou být v gelu vázány jak chemickým, tak fyzikálním způsobem.

V gelech je disperzní prostředí kapalné, přesto však vykazují tyto soustavy některé vlastnosti podobné těm, které mají pevné látky. Svou hustotou se podobají kapalinám, ale soudružností trojrozměrné struktury se blíží spíše pevným látkám. Mezi gely řadíme jak *lyogely* (kapalné disperzní prostředí), tak i *xerogely* (vzniklé v důsledku odstranění disperzního prostředí – vysušením lyogelu) [26, 27].

2.2.1 Vznik gelů

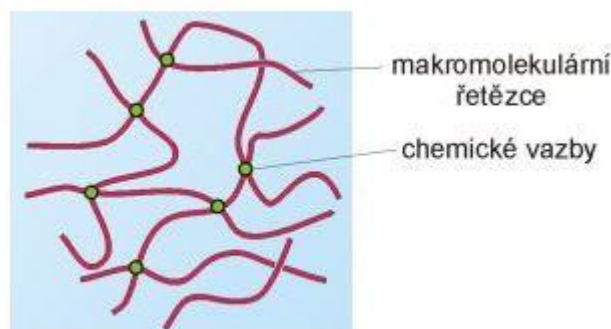
Gely vznikají procesem nazývaným gelace. Při tomto procesu dochází ke spojování jednotlivých disperzních částic, čímž v systému vzniká nekonečná trojrozměrná síť. Výraz nekonečná lze chápat v tom smyslu, že vzniklá síť má velikost makromolekuly, jejíž rozměry jsou totožné s rozměry systému. V procesu gelace nastává okamžik, který odpovídá prvnímu náznaku vzniku trojrozměrné sítě. Tento okamžik se nazývá bod gelace a lze jej pozorovat na Obr. 7 [28].



Obr. 7 Bod gelace [28]

Nekonečná trojrozměrná makromolekulární síť, jíž jsme si definovali, co je to gel, obecně vzniká gelací z roztoku makromolekul nebo lyofobních solů. Podmínkou však je dostatečný počet vytvořených spojů, což je bod gelace. Na jedné straně mohou tyto spoje (uzly sítě) vznikat chemickou reakcí, poté mluvíme o kovalentně síťovaných gelech (Obr. 8) nebo kovalentních sítích. Na straně druhé jsou gely fyzikálně síťované gely, které jsou tvořeny v důsledku mezimolekulárního působení slabých fyzikálních sil (van der Waalsových, bipolárních, vodíkových). Kromě působení fyzikálních, či chemických sil může docházet k tvorbě gelů vzniklých mechanickým propletením jednotlivých řetězců. Je to způsobeno

důsledkem tepelného pohybu. Tyto uzlové oblasti mají velký vliv na vlastnosti vzniklých gelů [27–29].



Obr. 8 Kovalentně síťovaný gel [30]

2.2.2 Dělení gelů

Podle jednoho z více hledisek lze gely dělit podle jejich chování ve vysušeném stavu: [28]
reverzibilní,
ireverzibilní.

Další možností pro dělení gelů je obsah rozpouštědla v jejich struktuře: [28]

xerogely – v jejich struktuře se nenachází rozpouštědlo,

lyogely – obsahují rozpouštědlo; vysušením vznikají xerogely.

Reverzibilní gely

Podstatou jejich vzniku může být jak bobtnání xerogelů, tak i gelace roztoků vysokomolekulárních látek. Xerogel je typem gelu, který může zpětně pohlcovat rozpouštědlo a tím se dostane do původního stavu, ve kterém byl gel před vysušením. Při procesu gelace dochází ke spojování makromolekulárních řetězců a následnému vzniku trojrozměrné síťované struktury. V této struktuře dochází postupem času ke spojování sítí struktury v místech označených jako styčné body (uzly). Ty mohou mít fyzikální či chemickou povahu [31].

Fyzikálně síťované gely jsou tvořeny uzly, jež vznikají spojováním úseků makromolekulárních řetězců v důsledku působení fyzikálních sil. Těmi se rozumí *van der Waalsovy síly*, *vodíkové vazby* a *polární síly*. Proces asociace úseků jednotlivých makromolekulárních řetězců je zapříčiněn snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу. Toho lze dosáhnout například snížením teploty, či zvýšením koncentrace rozpouštědla. Díky výrazné délce makromolekul je lze začlenit do více než jedné uzlové oblasti. Na řetězci se tak místa zapojená v uzlech střídají s volnými částmi, které mají zachovaný jejich tepelný pohyb a ohebnost [28, 30].

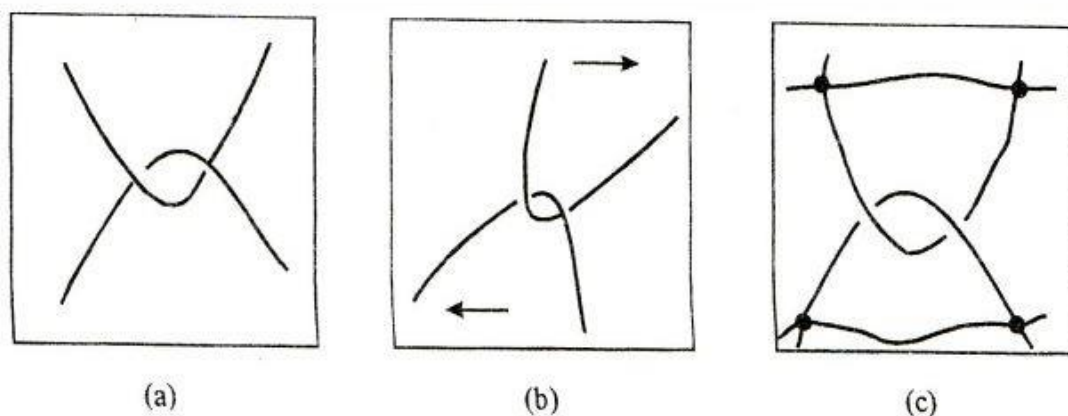
Při vzniku lze velmi často pozorovat, jak spolu interagují řetězce, jež jsou vzájemně rovnoběžně uspořádány. Tím se tvoří tzv. *krystality*. Stupeň uspořádání jednotlivých řetězců

závisí na podmínkách vzniku gelu a druhu vysokomolekulární látky. V gelu se většinou vyskytují jak amorfni struktury s bodovými uzly, tak krystalické oblasti.

Uzly ve fyzikálně síťovaných gelech se liší svou historií vzniku, pevností, velikostí, strukturou a převážně dobou jejich života. Lze je rozdělit na [30]:

- silné gely – mají pevné spoje (uzly) a vlastnosti podobné kovalentním gelům,
- slabé gely – jsou elastické při malém mechanickém napětí, ale při větším napětí dochází k jejich trvalé deformaci a soustava se chová jako vysoce viskózní kapalina.

Někdy se jako fyzikální uzly mohou jevit tzv. *zapleteniny* (Obr. 9). V tomto případě se však nejedná o projev fyzikálních sil. K tomuto jevu dochází v důsledku krátkodobého mechanického propletení řetězců díky jejich tepelnému pohybu. Při překročení kritické hodnoty molární koncentrace a součinu koncentrace mohou zapleteniny prostoupit do celého objemu roztoku. Takto vzniklý systém se chová elasticky, avšak pouze krátkodobě. Časem se řetězce rozpletou a dochází k tzv. *relaxaci*. V některých systémech dochází k neustálému vzniku a zániku těchto zapletenin. Takové systémy se nazývají *pseudogely* [29, 30].



Obr. 9 (a) Zapletenina v klidu, (b) zapletenina při deformaci smykem, (c) zapletenina v permanentní síti [30]

Chemicky síťované gely jsou tvořeny nekonečnou trojrozměrnou síťovanou strukturou. Ta je stabilizována právě chemickými vazbami. Struktura gelu s chemickým síťováním je pevnější než gely s vazbami fyzikálními. Z těchto gelů lze připravit vysoušením xerogely, které v rozpouštědle bobtnají. Zpět na gel je lze však převést pouze za předpokladu odbourání chemických vazeb.

Strukturu gelu s chemickými spoji (uzly) lze připravit [31]:

- zesíťováním lineárních polymerů,
- síťovací polymerací.

Při *zesíťování lineárních polymerů* dochází nejprve ke vzniku větvených makromolekul. Ty se postupně rozrůstají, větví a tím roste i jejich hmotnost. S rostoucí velikostí rozvětvené makromolekuly roste i pravděpodobnost jejího kontaktu a spojení s jinou makromolekulou.

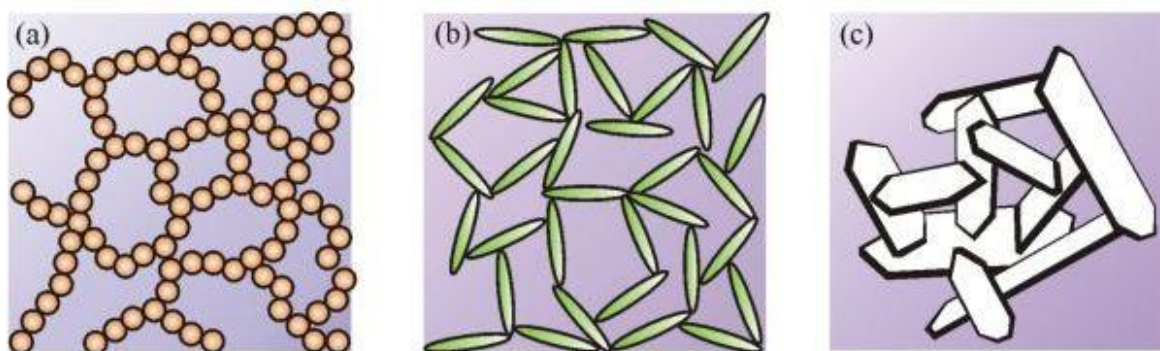
Největší molekuly tedy rostou nejrychleji. Při dosažení určitého stupně reakční přeměny lze pozorovat nekonečnou trojrozměrnou síť. Tento jev označujeme jako bod gelace.

V případě *síťovací polymerizace* se chemické spoje vytvářejí pomocí kondenzační a adiční polymerizace. V tomto případě probíhá s gelací současně i řetězová reakce volného radikálu s dvojnou vazbou [29–31].

Ireverzibilní gely

Jsou vytvářeny z lyofobních solů v důsledku snížení jejich agregátní stálosti, přičemž stabilizujícím faktorem těchto systémů je elektronová dvojvrstva. Po jejím odstranění následně dochází ke *koagulaci*, což je shlukování částic do větších útvarů (agregátů). Odstranění tohoto stabilizujícího faktoru se nejčastěji provádí přidávkou elektrolytu, který má nižší koncentraci než je koagulační práh. Nemusí však docházet k odstranění dvojvrstvy u všech částic, v tomto případě dochází ke spojování pouze těch míst bez dvojvrstvy. Takto vzniklý systém je tvořen prostorovou sítí a v ní je uzavřeno disperzní prostředí [30].

Velký význam na tvorbu gelu má tvar částic (Obr. 10). Tvorba gelu je mnohem snazší, jsou-li částice anizometrické, neboť na jejich hranách jsou nejméně vyvinuty solvátové obaly a dvojvrstvy. Právě na těchto místech dochází nejčastěji ke spojování částic [27, 30].



Obr. 10 Gelace lyofobních solů. (a) s izometrickými částicemi; (b) s tyčinkovými částicemi; (c) s destičkovými částicemi [30]

Přestože je disperzní prostředí kapalné, vykazují gely v důsledku své struktury mnoho vlastností, které jsou charakteristické pro tuhý stav. Mezi ně lze zařadit například vlastnosti mechanické. Existují však i další vlastnosti charakteristické pro gelové soustavy [30]:

Mechanické vlastnosti

Jak již bylo zmíněno výše, i přes jejich kapalné disperzní prostředí vykazují gely vlastnosti vztahující se na tuhá tělesa. Gel je schopen do určité míry odolávat tečnému napětí a chovat se jako elastické tuhé těleso. Pokud není tečné napětí výrazně velké, nedochází k deformaci gelu trvale, ale gel se po čase vrátí do původního stavu. Dochází tedy k vratné (elastické) deformaci. Hodnota tohoto napětí je závislá na pevnosti, množství a druhu spojů (uzlů) ve struktuře gelu. S rostoucím počtem spojů mezi řetězci polymeru také klesá ochota makromolekul měnit svůj tvar. Spoje chemické jsou značně pevnější než spoje fyzikální.

Některé gely s fyzikálními spoji mohou vykazovat *tixotropní* vlastnosti. Pouze prudkým protřepáním je možno tyto gely převést na soly. Při takovém mechanickém namáhání dochází k porušení některých vazeb, neboť síly poutající disperzní částice v těchto gelech jsou velmi slabé. Pokud takový sol necháme stát nějaký moment v klidu, dojde k obnovení poručených vazeb a vznikne opět gel [31, 32].

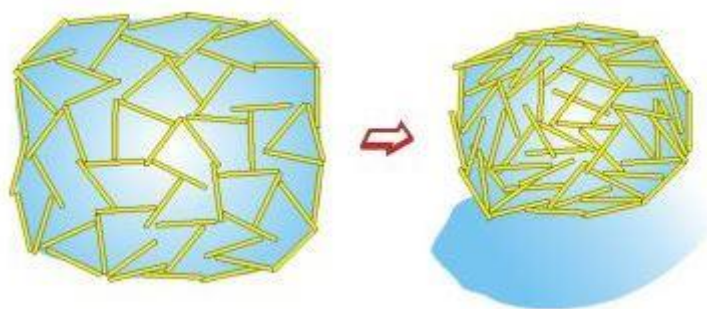
Elektrická vodivost a difuzivita

Jestliže disperzní prostředí gelu obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, je jejich elektrická vodivost téměř totožná s elektrickou vodivostí solu, ze kterého gel vznikl.

Taktéž difuzivita gelu oproti solu je téměř stejná, avšak ne tolik jako u elektrické vodivosti. Difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je o něco nižší než difuzivita těchto látek v původním solu. A to i přesto, že při procesu vzniku gelu prudce vzrůstá viskozita této soustavy. Důvod velmi podobných hodnot difuzivit gelu a solu je ten, že nízkomolekulární látky a jejich ionty ve struktuře gelu jsou chráněny. Nejsou tak ovlivňovány prouděním ani jinými vnějšími vlivy [29, 30].

Stárnutí gelů

Důsledkem termodynamické nerovnováhy gelových soustav se u nich vyskytuje řada samovolných jevů. *Synereze* (Obr. 11) je proces stárnutí gelu, přičemž v tomto případě roste počet styčných bodů ve struktuře sítě a tím dochází k houstnutí prostorové sítě. Načež vzniká napětí, které způsobuje vytlačování disperzního prostředí ze struktury gelu. Toto vytlačené disperzní prostředí se poté od gelu odděluje. Tento jev lze pozorovat převážně u mladých gelů, neboť tyto systémy ještě nedosáhly termodynamické rovnováhy [30, 32].



Obr. 11 Proces stárnutí gelu [30]

2.2.3 Využití hydrogelů na bázi huminových látek

Z hlediska ochrany životního prostředí hrají hydrogely huminových látek důležitou roli. Stále rostoucí míra kontaminace půdy a prostředí vede mnoho vědců ke zkoumání těchto systémů. Půda sama o sobě má schopnost regulovat její znečišťování, avšak jen do určité míry.

Klíčovou roli při potlačování kontaminace půdy hraje kvalita organické hmoty v půdě, zejména huminových látek. Tyto látky se v přírodě vyskytují převážně v tuhé formě, ve vodě mají charakter nerozpustných substancí. Mohou však také přecházet do forem nabobtnalých

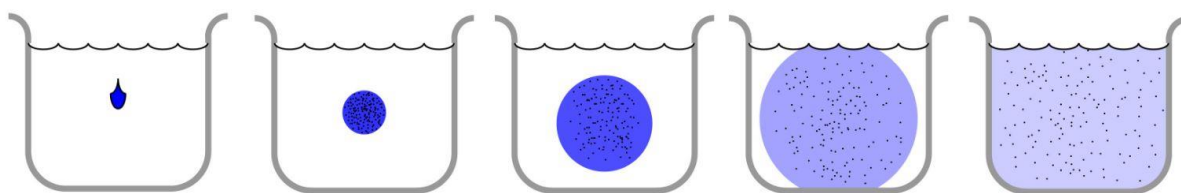
gelů. Proto jsou hydrogely na bázi huminových látek často vybrány jako modelový systém pro studium transportu těžkých kovů.

Pojmem těžké kovy se označují prvky vyskytující se v periodické v nejvyšší řadě přechodných kovů, které mají valenční elektrony v d – orbitalech. S výjimkou železa se těžké kovy vyskytují v přírodě pouze ve stopových množstvích. Přesto je znečištění půd a vodstva těmito kovy velmi aktuálním tématem v oblasti ochrany životního prostředí [31-34].

2.3 Difúze

Difúzi lze definovat jako proces, při kterém dochází k mikroskopickému transportu částic v prostoru v prostředí, které se navenek jeví jako nehybné. To je zapříčiněno přirozeným pohybovým stavem molekul, konkrétně jejich neuspořádaným pohybem na základě *Brownova pohybu*. Přestože je tento pohyb neuspořádaný, molekula se nepohybuje po předem určené trajektorii, z makroskopického hlediska lze vždy pozorovat pohyb z oblasti s vyšší koncentrací do prostředí s koncentrací nižší [26, 27]

Důvodem vyrovnávání koncentrací je právě tento náhodný pohyb molekul. Z hlediska pravděpodobnosti, vzhledem k počtu molekul a jejich srážek, lze očekávat, že bude docházet k rozptýlení částic po celém objemu namísto toho, aby docházelo k jejich shlukování, což je zobrazeno na Obr. 12. Přitom ve všech částech objemu budou mít molekuly stejnou koncentraci [27, 35].



Obr. 12 Prostá difúze

Proces difúze může probíhat v několika prostředích [35]:

- plyny – rychlost difúze řádově $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,
- kapaliny – děj je pomalejší, okolo $0,05 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,
- pevné látky – velmi pomalý proces, pouze $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3.1 Fickovy zákony

Jak již je zmíněno v předchozím textu, podstatou difúzního procesu je neustálý a neuspořádaný pohyb molekul. Stejný pohyb stojí také za transportem tepla kondukcí. Analogie mezi těmito dvěma procesy si nejprve všiml Adolf Fick. Na základě experimentálního ověření této hypotézy vytvořil základ matematického aparátu k popisu difúze. Definoval celkový jednorozměrný difúzní tok J_i jako

$$J_i = A \cdot j_i = A \cdot D \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad (1)$$

kde A charakterizuje velikost plochy, přes kterou látka difunduje, j_i je tok přes jednotkovou plochu, c_i označuje koncentraci látky 1 a x je vzdálenost. Koeficient D udává míru mobility molekul v dané látce a nazývá se difúzní koeficient [35–37].

První Fickův zákon

Je obecně známo, že nikdy nedifunduje pouze jedna látka do druhé, ale difúze se vždy týká všech látek v systému, které jsou schopné pohybu. Běžným příkladem je látka rozpuštěná v rozpouštědle. V tomto případě nedifunduje jen jedna látka do druhé, ale proces je vzájemný.

V takovém systému máme proto dvě rovnice, kde každá z nich charakterizuje difúzní tok jedné z látek. Tyto jednotlivé difúzní toky jsou však propojeny. To znamená, že pokud existuje difúzní tok jedné složky, musí existovat stejně velký difúzní tok složky druhé. Pro popis takového systému nám proto stačí vyjadřovat rovnice pouze pro jednu složku. Rovnice (1) se nazývá První Fickův zákon. Jeho zobecnění lze psát ve tvaru [36]

$$j_i = -D \cdot \text{grad } c_i, \quad (2)$$

kde difúzní tok je roven množství látky přenesené za jednotku času přes jednotkový objem.

První Fickův zákon je odvozen pro stacionární difúzi, přičemž teplota a tlak jsou brány jako konstantní. Koncentrace je funkcí polohy a času, kde difúzní tok je úměrný koncentračnímu gradientu [38]. Záporné znaménko v rovnici (2) charakterizuje pohyb molekul v systému z místa s vyšší koncentrací do místa s koncentrací nižší [36,37].

Druhý Fickův zákon

Vyjadřuje časovou změnu koncentrace látky, která difunduje, při nestacionární difúzi. Koncentrační gradient se mění s časem a difúzní tok s polohou. K popisu nestacionární difúze se Fick opět inspiroval u Fourierova zákona pro konverzi tepla [37].

Obecný tvar Druhého Fickova zákona je

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_i) = D \cdot \text{div grad } c_i, \quad (3)$$

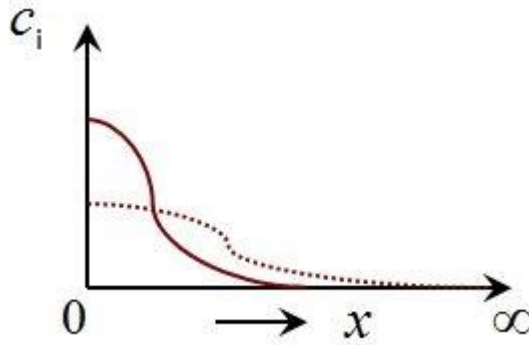
který platí pouze za podmínky, že difúzní koeficient není funkcí koncentrace [36, 38].

Rovnici Druhého Fickova zákona lze zjednodušit obdobně jako u Prvního Fickova zákona, v případě že difúze probíhá pouze ve směru jedné osy [36]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right). \quad (4)$$

2.3.2 Okamžitý plošný zdroj

Tento model difúzního experimentu využívá extrémně malé množství difundující látky. Ta je nanášena v podobě tenkého filmu na rovinný povrch difúzního média. Sledovaná látka je poté transportována do difúzního prostředí. V experimentální podobě si lze takový systém představit jako filtrační papír namočený do roztoku látky o určité koncentraci, který zastává roli tenkého filmu s difundující látkou. Pod pojmem difundující médium či prostředí si lze představit trubičku nebo kyvetu, jejichž objem vyplňuje gelové prostředí [35, 38].



Obr. 13 Obecný průběh koncentračního profilu pro metodu okamžitého plošného zdroje

V určitých časových intervalech bude dán koncentrační profil (Obr. 13) pro difúzi probíhající v jednom směru dán vztahem

$$c_i = \frac{n_{celk}}{A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (5)$$

kde n_{celk} charakterizuje celkové látkové množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu, x je vzdálenost od rozhraní zdroje difúze a difúzního prostředí. Takto realizovaný systém je realizován jako nekonečně malý koncentrační pulz, který má charakter Diracovy funkce [37, 38].

Rovnice (6) tohoto modelu je platná pouze při splnění následujících podmínek:

$t = 0$	$x = 0$	$c_i = \frac{n_{celk}}{\delta(x)A}$
$t = 0$	$x \neq 0$	$c_i = 0$
$t > 0$	$x > 0$	rovnice (5)
$t > 0$	$x = \infty$	$c_i = 0$

Difúzní koeficient sledované látky v systému lze vyhodnotit logaritmováním rovnice (5) pro experimentálně stanoveného rozdělení koncentrace v čase.

$$\ln c_i = \ln \frac{n_{celk}}{A\sqrt{\pi D_{ef} t}} - \frac{x^2}{4D_{ef} t} \quad (6)$$

Následně se vynesemím závislosti $\ln c_i$ na vzdálenosti od rozhraní x^2 získáme přímku, jejíž směrnice má tvar

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{4} D_{ef} t \quad (7)$$

V reálných experimentech je použití tohoto řešení pro nekonečný systém možné pouze za splnění podmínky, která se týká dostatečné délky vzorku. Je nutné, aby bylo množství transportované látky, které se dostane za konečný rozměr systému, zanedbatelné vzhledem k celkovému množství látky v systému [35].

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Jak již z názvu práce vyplývá, ke studiu transportních jevů v huminových látkách jsou vhodné interakce v gelové fázi. Proto se studiem difúze v gelu a jeho výhodám věnuje celá řada článků [39–41]

V referenci [39] jsou podrobně probírány rozdíly mezi difúzí v pevných fázích, gelech a polymerních roztocích. Autoři zde zařadili několik modelů, které dobře popisují problematiku transportních jevů v jednotlivých fázích. Tyto modely jsou založeny na rozdílných fyzikálních přístupech, jako jsou bariérové efekty, hydrodynamické interakce, volný objem a další fyzikální koncepty. S dostupností různorodých instrumentálních technik, jako je gravimetrie, či fluorescence, lze jednotlivé modely experimentálně studovat. Výsledky studie vedou k lepšímu poznání a pochopení morfologie jednotlivých fází a transportních jevů.

Studie Martyniuka a Wieckowské [40] se zaměřuje na sorpci řady kovových iontů na rozdílné koloidní formy huminových kyselin, konkrétně na suspenze a gely. Z výsledků porovnávání je zřejmé, že gelová forma huminových kyselin oproti suspenzi vykazuje vyšší afinitu vůči všem studovaným kovovým iontům

Použitím odlišných experimentálních technik pro studium interakcí huminových látek s kovy se zabývá reference [41]. Autoři se zde zabývali interakcemi kovových iontů s třemi koloidními formami huminových kyselin, kterými byli gel, sol a suspenze. V huminovém solu jsou všechny funkční skupiny huminových kyselin volné. Huminový gelu představuje systém, ve kterém je část funkčních skupin zahrnuta ve struktuře gelu. Pro suspenzi je charakteristické, že jsou huminové konstituenty pevně vázané ve struktuře a pro interakce je přístupný jen vnější povrch.

Jak již bylo jednou zmíněno, měďnaté ionty slouží jako vhodné difundující médium. V kontextu ochrany životního prostředí je ze sorpčních schopností huminových kyselin důležitá zejména jejich vysoká afinita k iontům těžkých kovů, jakožto polutanty v přírodě. V současnosti je lidskou činností uměle rozptýleno v přírodě velké množství toxických kovů, které mohou představovat poměrně velké riziko pro žijící organismy. Při srovnání s běžnými sorbenty (aktivované uhlí, kovové oxidy a jiné) se huminové kyseliny vyznačují vyšší sorpční kapacitou i rychlostí sorpce [42–44].

Jeden z prvních modelů sorpce kovového iontu na huminové látky vytvořili Tipping a Hurley. V práci [42] se soustředí především na afinitu jednotlivých prvků k huminovým látkám a popis struktury komplexů, především na to, na jakou část molekuly huminové látky se kov váže.

Autoři práce [43] seřadili studované kovové ionty podle jejich klesající afinity k huminovým kyselinám do řady: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$. První tři studované kovy vykazují výrazně vyšší afinitu k huminovým kyselinám, což je způsobeno tím, že při interakci využívají karboxylové i fenolické skupiny, zatímco Cd^{2+} interaguje pouze svými karboxylovými skupinami.

Studie Ghabbour et al. v práci [44] pohlíží na interakce s kovy z hlediska termodynamiky. Studované kovy seřadili podle klesající afinity k huminovým kyselinám $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Vysoká afinita Fe^{3+} iontů k huminovým kyselin je způsobena především nejvyšším kladným nábojem kovu.

V následujících článcích [45–51] je nahlíženo na problematiku interakcí huminových kyselin ve formě gelů s Cu^{2+} ionty. Všechny zmíněné výzkumy vznikly na půdě Fakulty chemické v Brně, přičemž hlavním rozdílem jsou použité metody pro stanovení difúzního koeficientu (konstantní zdroj, difúzní pár, okamžitý plošný zdroj).

Autoři práce [45] vybrali mezi difúzní experimenty metody konstantního zdroje, difúzního páru a okamžitého plošného zdroje, přičemž všechny tyto modely se ukázaly jako vhodné a experimentálně nenáročné pro stručný popis transportních jevů. Při volbě konkrétní metody, vhodné pro co nejreálnějšímu popisu procesů v přírodě, je potřeba vzít v úvahu konkrétní parametry (například koncentrace difundující látky) pro každou jednotlivou metodu.

Klučáková a Pekař [46] využili pro charakterizaci a popis difúze Cu^{2+} iontů v huminovém gelu metodu difúzního páru. Nejprve byly připraveny tři typy gelů, prvním byl základní huminový gel, který byl označen jako gel A. Byl připraven srážením humátu sodného s kyselinou chlorovodíkovou. Difúzí Cu^{2+} iontů do základního gelu byl získán gel B. Třetí gel byl připraven vysrážením humátu sodného s koncentrovaným roztokem CuCl_2 a označen jako gel C. Difúzní pár byl realizován spojením dvou silikonových trubiček, přičemž jedna trubička byla naplněna základním gelem A a druhá obsahovala gel B nebo C. Pro dvojici gelů A a B byl vypočten efektivní difúzní koeficient, který korespondoval s výsledky z metody konstantního zdroje, které byly zveřejněny v předchozí práci, přičemž byl vyšší než hodnota pro dvojici gelů A a C. Nejvyšší (zdánlivý) difúzní koeficient pro Cu^{2+} měla destilovaná voda, následována základním huminovým gelem s mírně nižší hodnotou, poté byl gel B a nejnižší hodnotu efektivního difúzního koeficientu měl gel C. Z tohoto lze vyvodit závěr, že difúze iontů mědi v huminových gelech závisí také na podmínkách tvorby gelu bez ohledu na vysoký obsah vody v těchto systémech.

V článku [47] se autoři zaměřili na studium interakcí mezi huminovými kyselinami a měďnatými ionty v difúzních experimentech. Pro popis síly vazby měďnatých iontů v huminových gelech byla využita extrakční činidla schopná extrahovat různé frakce Cu^{2+} iontů z gelu HK. Mezi činidly, které byly použity v tomto experimentu, byla destilovaná voda (použitá pro extrakci volných pohyblivých iontů), roztok MgCl_2 (pro iontově výměnnou frakci) a HCl (pro frakci pevně vázanou v komplexech s HK).

Difúzi a imobilizaci kovových iontů v huminovém gelu je zasvěcena následující práce [48]. Připravené gely huminových kyselin měly různý obsah reaktivních funkčních skupin s cílem sledování selektivního účinku blokace karboxylových skupin a jejího vlivu na mobilitu měďnatých iontů. Obsah karboxylových skupin v huminových gelech byl modifikován methylací HK pomocí trimethylsilyldiazomethanu. Pro přípravu gelů byly použity směsi s různorodými poměry methylovaných a nemethylovaných huminových kyselin. Jako model difúze zde byla použita metoda okamžitého plošného zdroje. Z výsledku experimentu vyplývá, že se snižujícím se obsahem karboxylových kyselin klesá také difúzní rychlost.

Proto lze vyvodit závěr, že obsah funkčních skupin má zásadní vliv na šíření a imobilizaci kovových iontů v huminovém gelu.

V následujících artiklech [49–51] je probírána problematika transportu měďnatých iontů v huminových gelech. Použití huminových kyselin ve formě gelů přináší mnoho výhod. Jednou z nich je možnost přípravy vzorků s definovanou velikostí a tvarem, což výrazně usnadňuje matematický popis a modelování těchto procesů. Huminové gely představují pomyslný model organické hmoty v přírodě (například v půdách). Jako modelový kov byla použita měď vzhledem k vysoké afinitě k HK a dobré stabilitě vzniklých komplexů. Byly využity dva typy difúzních metod: difúze z konstantního zdroje a difúze z časově proměnného zdroje. V prvním případě (konstantní zdroj) byly výsledné difúzní koeficienty porovnány s výsledky získanými pro další těžké kovy – nikl a kobalt, přičemž vliv chemické reakce mezi HK a kovovými ionty na jejich difuzivitu v gelech se nejvíce projevil u Cu^{2+} iontů. Druhá metoda (časově proměnný zdroj) byla založena na vlivu času a počáteční koncentrace Cu^{2+} v roztoku. Tak byla stanovena koncentrační závislost efektivního difúzního koeficientu. Z těchto výsledků lze dojít k závěru, že použití hydrogelu, jakožto reprezentanta jedné z přírodních forem HK, je vhodná pro široké spektrum difúzních experimentů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

- huminové kyseliny (Leonardite, Elliott Soil, Pahokee Peat, Suwannee River, Nordic Aquatic)
- kyselina chlorovodíková 35 %, p.a., Penta Praha
- hydroxid sodný, p.a., Penta Praha
- dekahydrát difosforečnanu sodného, p.a., Sigma Aldrich
- dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Lach-ner s.r.o.
- destilovaná voda

4.2 Použité přístroje

- centrifuga (Hettich Rotina 46R)
- váhy (Scaltec SPB42)
- třepačka (Heidolph Vibramax 100)
- UV–VIS spektrometr (Varian Cary 50)
- Euro EA CHNO Elemental Analyser (Eurovector Instruments & Software)
- FT-IR spektrofotometr (Nicolet iS50)
- pH metr (Mettler Toledo)
- TGA Q5000 (TA Instruments)

4.3 Zdroje huminových látek

Předmětem této práce byly huminové látky extrahované z odlišných přírodních matric. Lignitická (HK_{LIG}) byla izolována z jihomoravského lignitu (Mikulčice u Hodonína, Česká republika).

S vyhlídkou na lepší poznání struktury a reaktivity huminových kyselin byly v této práci použity i standardy HK. Zdrojovou maticí standardu Leonardite (HK_{LEO}) je zoxidované hnědé uhlí, které se těží v oblasti dolu Gascoyne, Bowman County v Severní Dakotě, USA. Půdní standard Elliott Soil (HK_{ES}) jsou získávány z půdy Elliott Soil v lokalitě Joliet, Illinois, USA. Standard HL, jež jsou extrahovány z rašelinišť, je nazýván jako Pahokee Peat (HK_{PP}), konkrétně je izolován z floridské rašeliny v oblasti NP Everglades, Florida, USA. Zdrojovou maticí standardu Suwannee River (HK_{SR}) je bažina Okefenokee, která se nachází americkém státě severní Georgie, v povodí řeky Suwannee. Vodní standard Nordic Aquatic (HK_{NA}) byl izolován z malého horského jezírka nedaleko Osla v Norsku.

Všechny výše zmíněné vzorky standardů HL byly zakoupeny od Mezinárodní společnosti huminových látek (International Humic Substances Society – IHSS) již ve formě izolovaných preparátů. Bližší informace lze nalézt v referenci [52].

4.4 Izolace a příprava huminové kyseliny

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z lignitu. Nejprve byl lignit extrahován směsí 0,1 M NaOH a 0,084 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ v poměru 30 g lignitu na 1 dm³ roztoku. Extrakce probíhala na třepačce, případně za občasného promíchání, přes noc. Druhý den byla suspenze přefiltrována a následně odstředěna při 4 000 ot/min po dobu 5 minut. Tuhé zbytky po odstředění byly spojeny s tuhým zbytkem z filtrace a vše se opět extrahovalo 1 dm³ roztoku, avšak pouze po dobu 1 hodiny. Následně došlo k opětovnému odstředění při stejných podmínkách jako v prvním případě. Kapalné podíly z prvního a opakovaného odstředování byly slity a roztok byl okyselen 20% HCl na pH blízké hodnotě 1. Okyselený roztok byl ponechán přes noc v lednici. Následující den došlo k odsání kapaliny nad usazeninou pomocí vodní vývěvy. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstředěním při teplotě 15 °C, 4 000 ot/min po dobu 10 minut. Odstředěné HK byly třikrát promyty 0,1 M HCl a na závěr jedenkrát vodou. Získaný produkt se vysušil v sušárně při 50 °C. Takto připravené HK byly označeny jako HK_{LIG}.

4.5 Příprava roztoků huminových kyselin

Nejprve bylo rozpuštěno 0,1 g příslušné HK v 0,05 dm³ hydroxidu sodného. Daný roztok byl umístěn na míchačku, kde byl míchán při 250 ot/min po dobu minimálně 24 hodin až do úplného rozpuštění. Takto připravený roztok byl okyselen pomocí 1 M kyseliny chlorovodíkové na finální pH rovné hodnotě 7. Poté byl tento roztok kvantitativně převeden do odměrné baňky, kde byl doplněn destilovanou vodou na objem 0,1 dm³. Koncentrace tohoto roztoku příslušné HK byla 1 g · dm³.

4.6 Příprava agarosových gelů huminových kyselin

Jako první byl připraven agarosový hydrogel bez přídavku HK. Bylo naváženo 0,1 g agarosy a následně byl tento obsah vsypán do 10 cm³ destilované vody. Pro dokonalé rozpuštění byla tato suspenze agarosy ve vodě zahřáta na teplotu 85 °C. Ještě za horka byl vzniklý roztok nalit do plastové kyvety o délce 4 cm a průměru 1 cm a ponechán volně tuhnout na vzduchu po dobu 45 minut. Po jeho vytužení byl seříznut přebývajícím gel za rovno s hranou kyvety tak, aby nám vznikla rovná plocha.

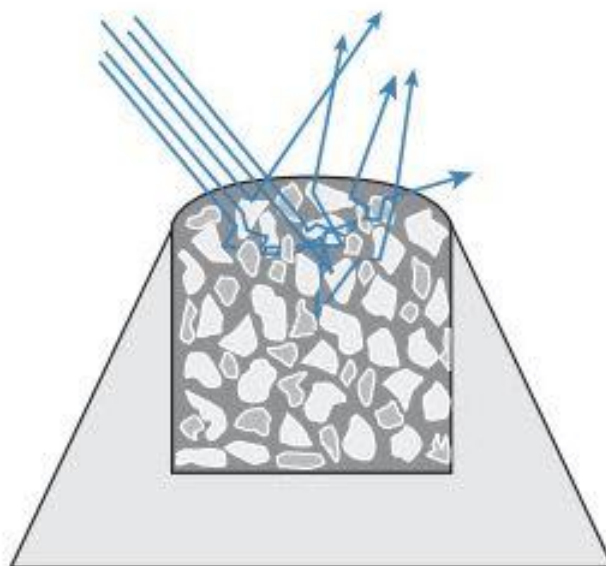
Agarosový hydrogel s přídavkem příslušné HK byl připraven stejně jako výše zmíněný, avšak s jedním rozdílem. Navážka 0,1 g agarosy byla vsypána do roztoku vzniklého smícháním 9 cm³ destilované vody a 1 cm³ roztoku příslušné HK. Následující postup je totožný s výše zmíněným postupem.

4.7 Infračervená spektrometrie

Z hlediska lepšího porozumění ohledně struktury a povahy HL, jejich reaktivitě a obsahu jednotlivých funkčních skupin nám infračervená spektrometrie, resp. infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), přináší cenné informace, a proto byla

využita v rámci této diplomové práce. Jelikož při použití “klasické“ metody (lisování KBr s přídavkem HL do tablet) může docházet k dekarboxylaci kyselých funkčních skupin, byla v této práci vybrána metoda difúzního odrazu označována jako DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*.

Pro samotné měření bylo potřeba nejprve vyžít 200 mg bromidu draselného, který se poté převedl do achátové třecí misky. K tomuto množství KBr bylo následně přidáno 2,5 mg vzorku příslušné HL a následně byla tato směs důkladně homogenizována. Takto připravený vzorek byl vložen do difúzně-reflexní jednotky. Spektra jednotlivých HL byla měřena na spektrometru Nicolet iS50 vybaveném DRIFTS nástavcem SpectraTech model 0002–395 v rozmezí vlnočtů $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} . Naměřená difúzně-reflexní spektra byla převedena za pomoci softwaru OMNIC 9.0 na jednotky *Kubelka-Munk*, které odpovídají jednotkám absorpance při transmisním měření.



Obr. 14 Interakce IČ záření se vzorkem v průběhu difúzně-reflexního experimentu

4.8 Termická analýza

Jednotlivé vzorky HL byly termogravimetricky analyzovány na přístroji TGA Q5000. Vzorky HL o navážce $\approx 5\text{ mg}$ byly spáleny z laboratorní teploty na finální teplotu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ v atmosféře vzduchu s průtokem $50\text{ cm}^3/\text{min}$. Rychlost ohřevu pece byla s krokem $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ze získaných experimentálních dat byl následně určen obsah popela (nespalitelný podíl) a celková vlhkost jednotlivých HL.

4.9 Elementární analýza

Elementární analýza vzorku HL_{LIG} byla provedena na pracovišti Biologického centra AV ČR v Českých Budějovicích. Pro vzorky standardů byly převzaty hodnoty ze stránek výrobce IHSS, kde jsou však dány v hmotnostních procentech. Proto byly tyto hodnoty přepočteny na atomová procenta.

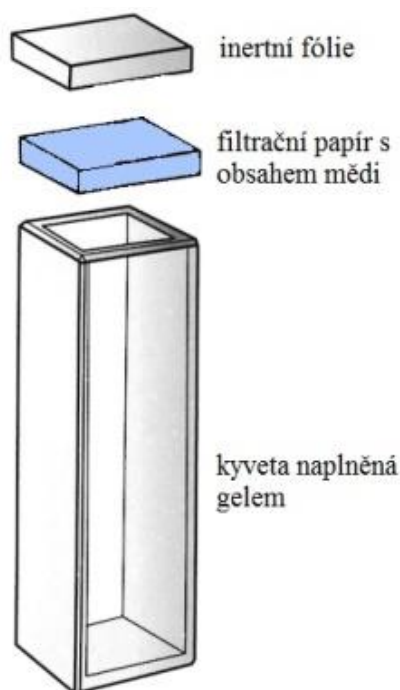
4.10 Difúze z okamžitého plošného zdroje

Pro difúzní experimenty v této diplomové práci byla jako optimální použita počáteční koncentrace roztoku CuCl_2 1 M.

Nejprve byla připravena kyveta s příslušným gelem s obsahem jednotlivé HK, jak je již popsáno v kapitole 4.6. Filtrační papír, sloužící jako planární zdroj difúze, o velikosti plochy konce kyvety byl ponořen do roztoku CuCl_2 po dobu 1 minuty a následně přiložen na konec kyvety obsahující gel. Následně se na filtrační papír přiložila inertní fólie a vše ze zabalilo do parafilmu. Časy pro difúzní experimenty byly stanoveny na 6, 12, 24, 48 a 72 hodin. Vždy po uplynutí určitého difúzního času byla proměřena UV–VIS spektra jednotlivých gelů. Měření probíhalo na přístroji Varian Cary 50, kdy se proměřovala kyveta po celé její délce. Jako začátek byl označován ten konec kyvety, na kterém byl přiložen filtr papír (v grafech odpovídá hodnotě vzdálenosti 0 mm). Následně docházelo k posunu o 1 mm, prvních 5 měření, poté už bylo měřeno s krokem 2 mm až do konce kyvety (hodnota vzdálenosti od začátku je 39 mm).

Z absorbance při vlnové délce 810 nm byla získána experimentální data, za pomoci kterých byly následně vytvořeny difúzní profily a vypočítány difúzní koeficienty pro jednotlivé HK.

Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny a shrnuty v kapitole 5.2.



Obr. 15 Uspořádání difúzního experimentu

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace huminových kyselin

Z výše zmíněných kapitol 4.3 a 4.4 lze vyčíst, jaké vzorky HK byly použity v rámci této diplomové práce. Všechny tyto vzorky byly podrobeny elementární analýze, termické analýze a infračervené spektrometrii. Z výsledků jsou zřejmé rozdíly jak mezi zastoupením prvků, tak mezi jejich poměry.

5.1.1 Elementární analýza

Pomocí elementární analýzy bylo zjištěno prvkové složení všech vzorků HK. Výsledky uvedené v Tab. 4 určují procentuální zastoupení základních prvků C, O, H, a N. Z výsledků jsou patrné rozdíly jak v zastoupení jednotlivých prvků, tak v jejich vzájemných poměrech.

Tab. 4 Elementární složení jednotlivých vzorků HK

vzorek	procentuální zastoupení prvků [atom. %]				poměr H/C	poměr O/C
	C	H	N	O		
HK _{LIG}	39,07	38,44	1,08	21,41	0,98	0,55
HK _{LEO}	48,18	33,29	0,80	17,73	0,69	0,37
HK _{ES}	44,34	33,45	2,71	19,51	0,75	0,44
HK _{PP}	42,36	34,20	2,38	21,06	0,81	0,50
HK _{SR}	38,64	37,45	0,74	23,17	0,97	0,60
HK _{NA}	39,81	35,31	0,74	24,14	0,89	0,61

Z těchto výsledků vyplývá, že nejvyšší zastoupení uhlíku má standard Leonardite. Naproti tomu má nejnižší obsah kyslíku, což mu zároveň zajišťuje nemenší poměr O/C, což by mohlo znamenat ochuzení o frakce bohaté na funkční skupiny. Nejvyšší obsah vodíku vykazují HK připravené ze stejného zdroje jako v rámci předchozí bakalářské práce. Vysoký obsah vodíku by mohl reprezentovat zvýšený obsah alkalických frakcí oproti aromatickým. Dle Klavinse [53] lze jednotlivé HK porovnávat pouze na základě poměrů H/C a O/C. Konkrétně vysoké hodnoty poměru H/C indikují probíhající dehydrogenaci a naopak vysoké hodnoty O/C charakterizují probíhající dekarboxylaci.

5.1.2 Termická analýza

Z porovnání výsledků obsahu popela a vlhkosti jednotlivých vzorků získaných pomocí termogravimetrické analýzy je na první pohled zřejmé, že standardy HK mají vysokou čistotu.

Je známo, že běžnou alkalickou extrakcí bez zapojení purifikačních kroků mají izolované HK vysoký obsah popela. O tom se lze přesvědčit v Tab. 5.

Tab. 5 Obsah popela a celková vlhkost jednotlivých vzorků HK

hm. %	vzorky HK					
	HK _{LIG}	HK _{LEO}	HK _{ES}	HK _{PP}	HK _{SR}	HK _{NA}
obsah popela	10,99	2,58	0,88	1,12	1,04	0,31
vlhkost	5,69	7,20	8,20	11,10	20,40	9,10

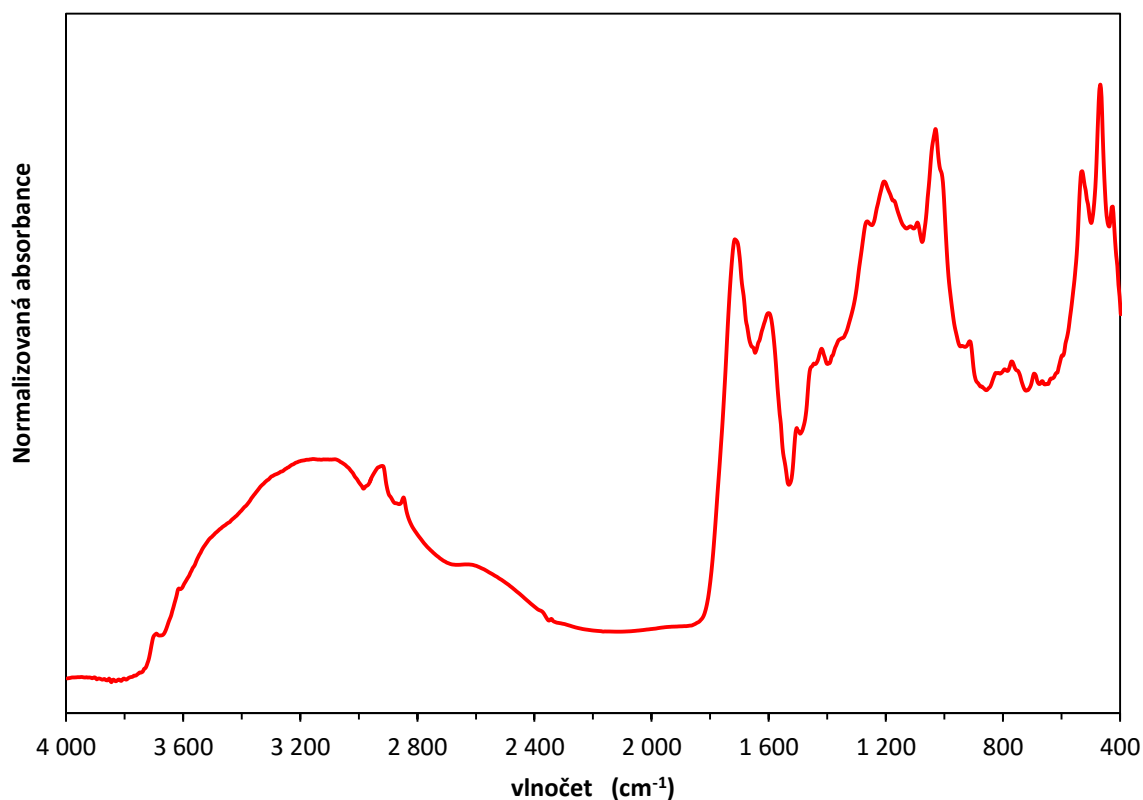
Nízký stanovený obsah popela v případě vzorků standardů souvisí se samotným procesem jejich izolace ze zdrojové matrice. Příkladem je opakované proplachování směsí HCl+HF (v rámci bakalářské práce došlo při použití této purifikační techniky k poklesu obsahu popela téměř na poloviční hodnotu), dialýza v membránách, čištění přes kolonu obsahující pryskyřici a jiné.

Taktéž si lze všimnout velmi vysoké hodnoty celkové vlhkosti u HK_{SR}, což je zapříčiněno jejich zdrojovou maticí, jež je vodního původu. Takto vysoká hodnota vlhkosti může zapříčinit jejich vysokou rozpustnost.

5.1.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

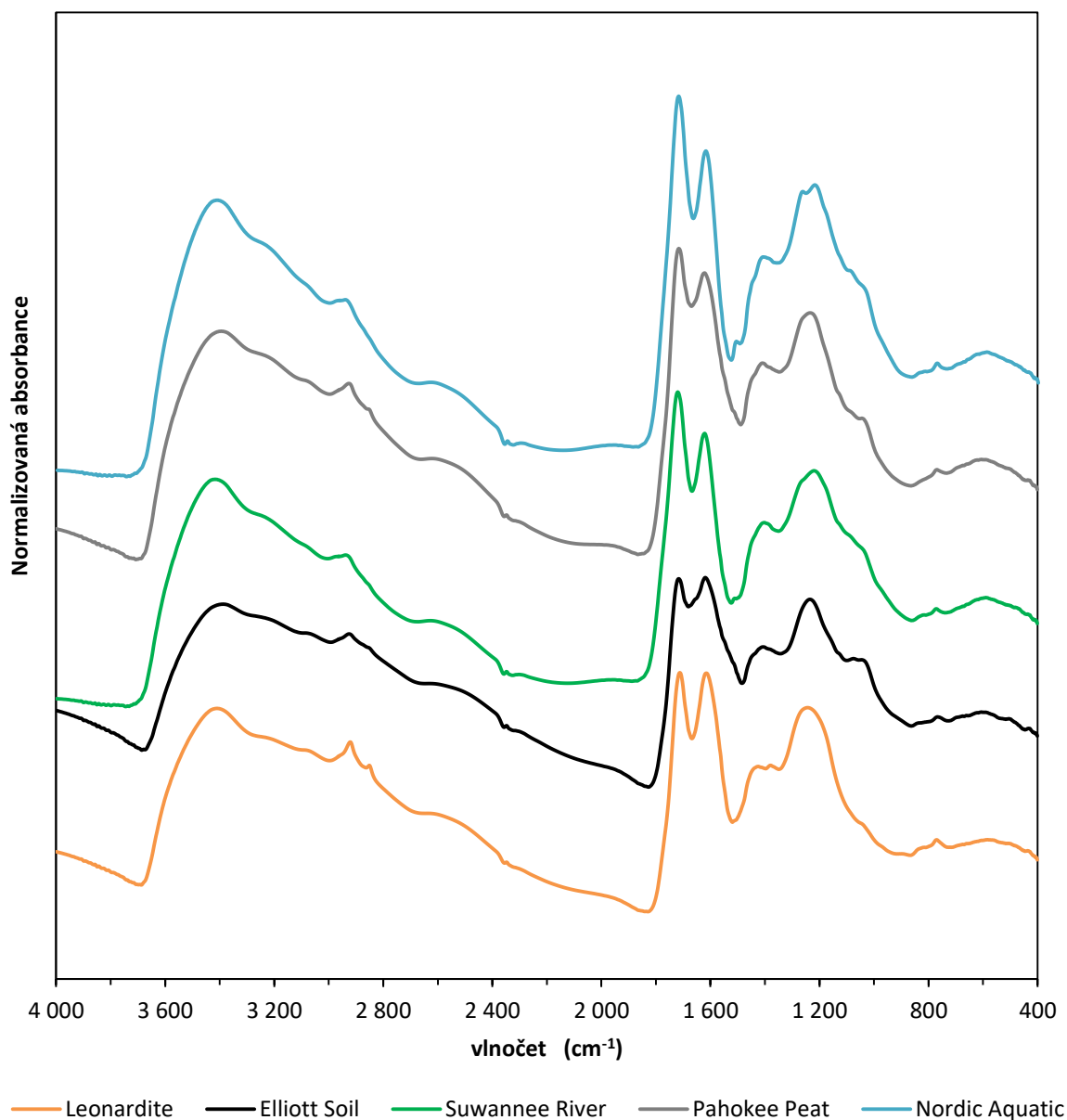
Jak již bylo zmíněno v jedné z předchozích kapitol, v této diplomové práci byla využita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací k základnímu rozpoznání jednotlivých funkčních skupin a strukturních jednotek zastoupených ve struktuře HK, přičemž u této FTIR byla využita metoda difúzního odrazu, který se označuje zkratkou DRIFTS.

S pomocí spektrometru Nicolet iS50 vybaveného DRIFTS nástavcem SpectraTech model 0002–395 byla proměřena spektra všech standardů HK (Obr. 17), včetně huminových kyselin izolovaných alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu (Obr. 16). Spektra byla vyhodnocena na základě odborných publikací [54–57].



Obr. 16 FTIR spektrum HK extrahovaných z lignitu

Při porovnání naměřených difúzně-reflexních spekter všech HK lze pozorovat rozdíly mezi standardy a HK izolovaných z lignitu. Spektra standardů mají hladší a monotónnější průběh v celé šíři spektra, zejména pak v oblasti “otisku palce” tzv. fingerprintu (oblast přibližně $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Monotónnější průběh jejich spekter jde ruku v ruce spolu s menším počtem absorpčních pásů specifických vibrací jednotlivých funkčních skupin. To je s největší pravděpodobností zapříčiněno tím, že dochází ke splnutí jednotlivých absorpčních maxim do jednoho širšího pásma.



Obr. 17 FTIR spektra standardů HK

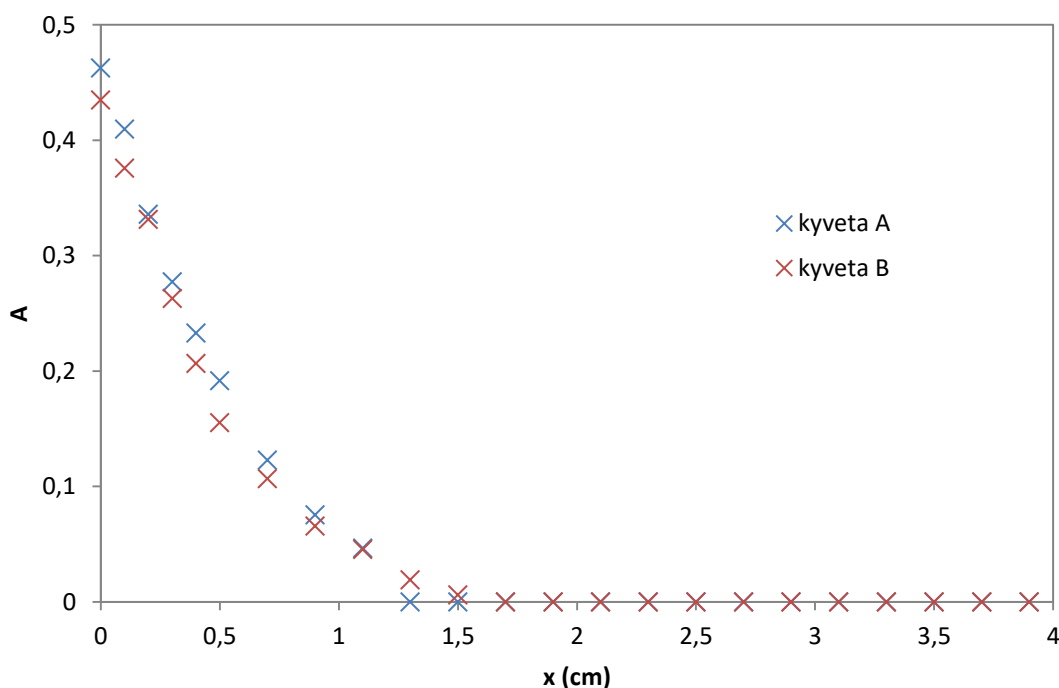
Široký absorpční pás vyskytující se v oblasti $\approx 3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ je charakteristický pro O–H a N–H vazby v karboxylových kyselinách, fenolech, alkoholech a amidech. Široký rozsah tohoto absorpčního pásu je zapříčiněn mimo jiné velkou ochotou hydroxylových skupin v karboxylových kyselinách tvořit intermolekulární vodíkové můstky. Tento pás je výraznější u standardů, což může být zapříčiněno vyšším obsahem celkové vlhkosti proti vzorkům lignitového způsobu. Další rozdílností je pouze jeden absorpční pás při vlnětu 2940 cm^{-1} . Ten odpovídá asymetrické valenční vibraci C–H vazeb v methylenových funkčních skupinách. Zatímco ve spektru vzorku HK_{LIG} se objevují dva absorpční pásy, a to při hodnotách 2930 cm^{-1} a 2860 cm^{-1} , jež jsou přiřazovány asymetrickým a symetrickým valenčním vibracím C–H vazeb v methylenových skupinách. Poměrně malý pás v oblasti okolo hodnoty vlnětu 2400 cm^{-1} odpovídá CO_2 ze vzduchu. Dalším výrazným rysem ve spektrech všech HK je soubor pásů v rozmezí vlnětů mezi $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, kterému jsou

připisovány valenční vibrace karbonylových a karboxylových skupin, popřípadě jejich esterů. Přítomnost aromatických sloučenin ve studovaných vzorcích byla potvrzena specifickými absorpčními pásy v oblasti $1611\text{--}1609\text{ cm}^{-1}$, konkrétně jsou této oblasti připisovány valenční vibrace $\dots\text{C}=\text{C}\dots$ vazeb v aromatickém kruhu. V oblasti $1490\text{--}1430$ se běžně vyskytuje pás charakteristický pro alifatické C–H vazby ve skupinách $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$, nicméně v naměřených spektrech chybí. Svou roli může hrát silná adsorpce karboxylových anionů (COO^-), které v této částice spektra vykazují poměrně široký pás. Ovlivnění může být taktéž způsobeno deformačními vibracemi O–H vazeb fenolických skupin, jež mají specifickou absorpci při 1410 cm^{-1} . Následuje pás v oblasti $1380\text{--}1375$, který odpovídá symetrické deformační vibraci C–H vazeb v methylenových skupinách. V poslední řadě je potřeba zmínit pás v oblasti $883\text{--}873\text{ cm}^{-1}$ reprezentující deformační vibrace C–H vazeb v 1,3-di-substituovaných aromatických jednotkách a také pás v okolí hodnoty vlnočtu 820 cm^{-1} charakterizující deformačními vibracím C–H vazeb v 1,4-di-substituovaných aromatických sloučeninách.

5.2 Difúzní experimenty

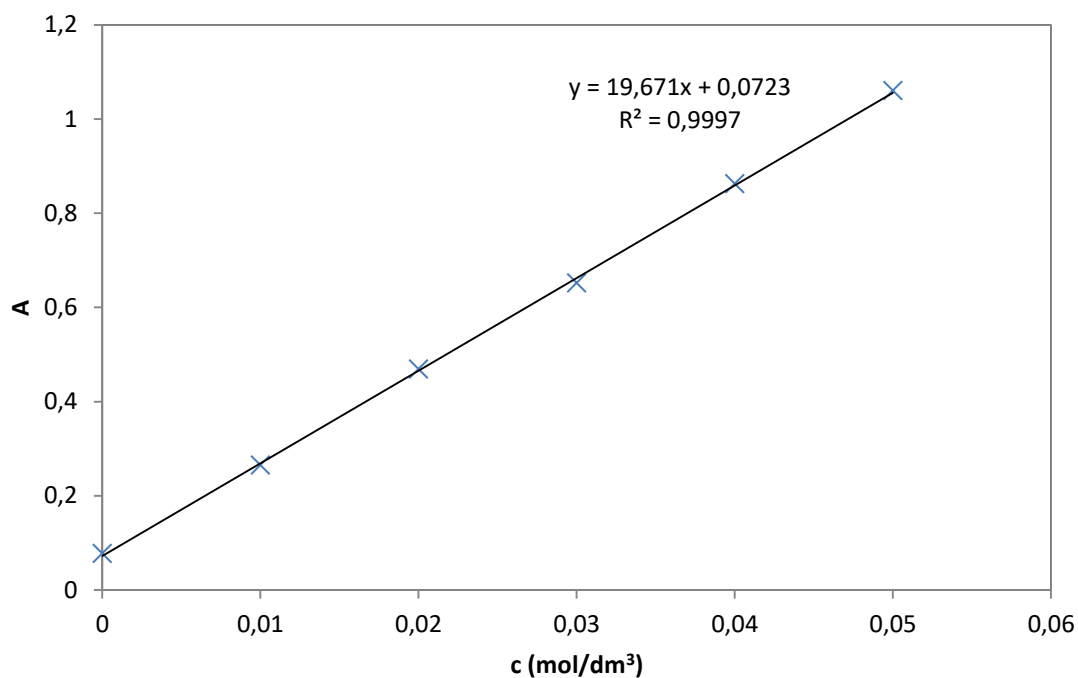
Hlavním cílem této diplomové práce bylo prozkoumání difuzivity huminových hydrogelů připraveným ze standardů HK, které byly zakoupeny od Mezinárodní společnosti huminových látek (International Humic Substances Society – IHSS) ve formě izolovaných preparátů. Taktéž jejich porovnání s hydrogely huminových kyselin, který byly připraveny alkalickou extrakcí z lignitu. Jako difúzní médium byly vybrány měďnaté ionty, důvodem je jejich schopnost silně se vázat na HK. Difúzní koeficienty Cu^{2+} v jednotlivých huminových hydrogelech byly získány experimentální metodou okamžitého plošného zdroje.

Z naměřených absorbancí v jednotlivých kyvetách pro určité časy (doby trvání difúze) byla vynesena závislost absorbance na vzdálenosti od zdroje (tzv. koncentrační profil). Příklad takové závislosti najdeme v grafu (Obr. 18) sestrojeném z naměřených dat pro HK_{ES} a dobu trvání difúze 6 hodin.



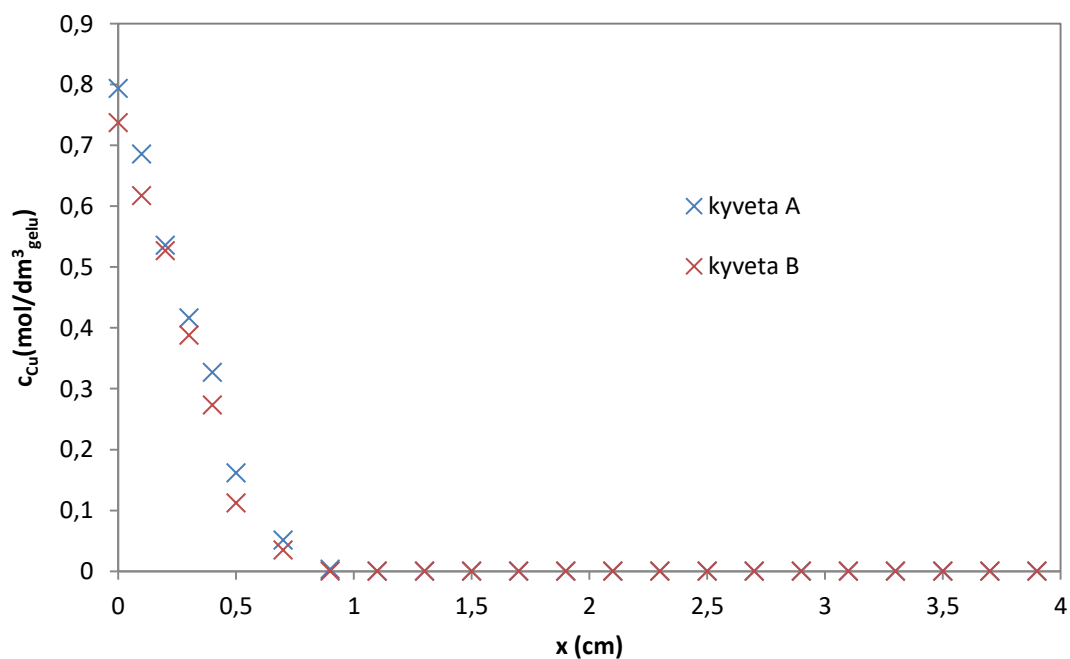
Obr. 18 Absorbance Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 6 hodin

Z grafu lze vyčíst exponenciálně klesající hodnotu absorbance nadifundovaných Cu^{2+} iontů s rostoucí vzdáleností od rozhraní. Pro přepočet hodnot absorbancí na koncentrace mědi v jednotlivých částech gelu v závislosti na vzdálenosti od zdroje bylo potřeba získat molární absorpční koeficient mědi v agarózovém gelu. Ten byl získán na základě kalibrační křivky agarózových gelů s různou koncentrací mědi (osa x). Molární absorpční koeficient je roven směrnici této kalibrační křivky (Obr. 19).



Obr. 19 Kalibrační křivka pro agarózový gel s obsahem mědi

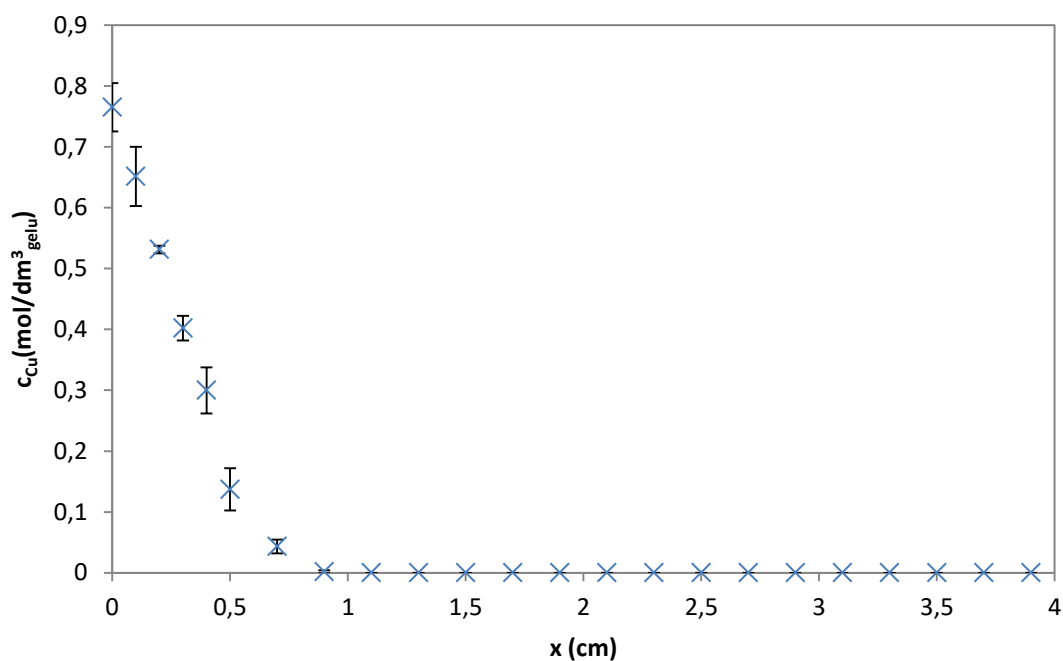
Za pomoci experimentálně získaného molárního absorpčního koeficientu byly dopočítány hodnoty koncentrací Cu^{2+} iontů v jednotlivých plátcích gelu v kyvetě (gel byl pomyslně rozdělen na plátky). Následně byla vynesena závislost koncentrace mědi v gelu na vzdálenosti od zdroje. Jako příklad byla využita data pro HK_{ES} a dobu trvání difúze 6 hodin (Obr. 20).



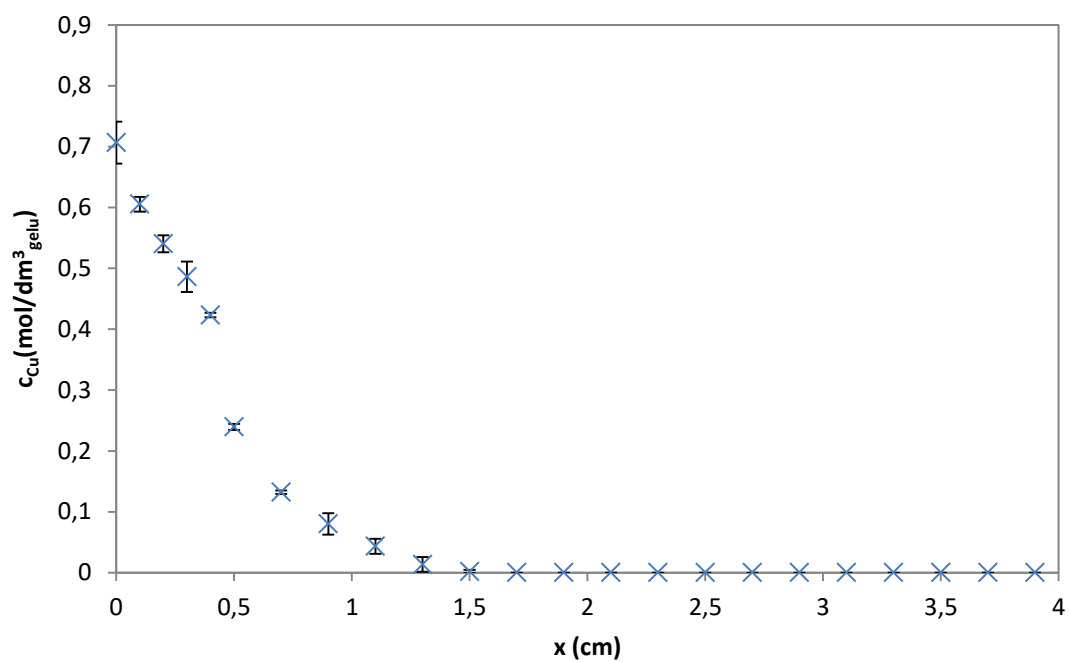
Obr. 20 Koncentrační profily Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 6 hodin

Z grafu na Obr. 20 je na první pohled zřejmý exponenciální pokles koncentrace nadifundovaných Cu^{2+} iontů s rostoucí vzdáleností od zdroje, obdobně jako je tomu u grafu na Obr. 18.

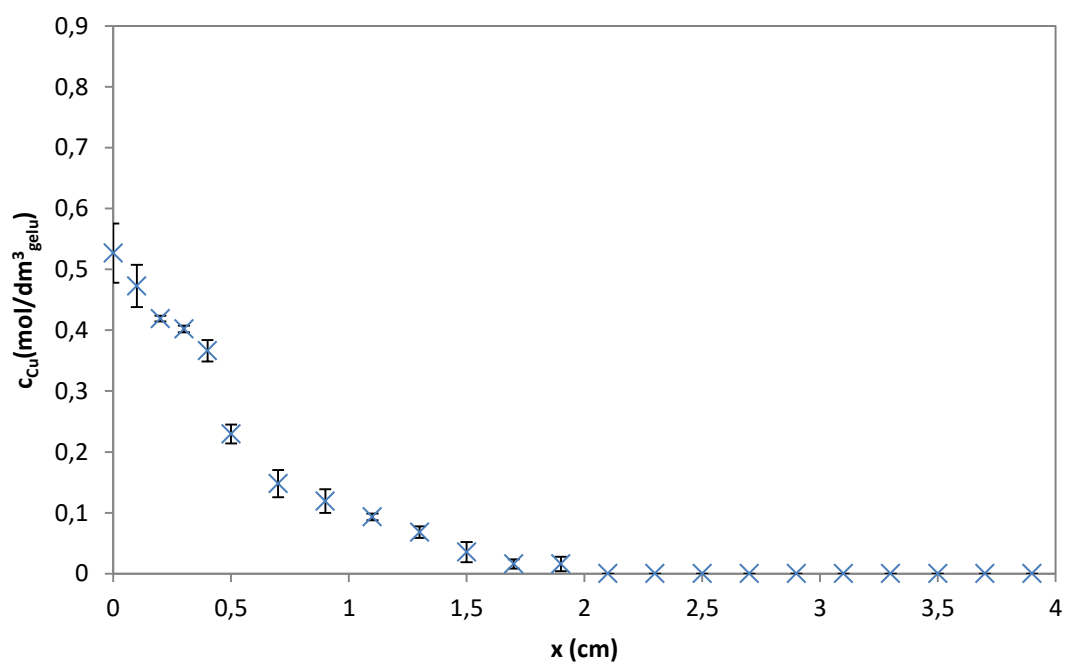
Taktéž lze konstatovat, že s rostoucí dobou trvání difúze se koncentrační profily Cu^{2+} iontů v humnových hydrogelech posunují směrem k nižším hodnotám a přitom ionty difundují do větší vzdálenosti od rozhraní (zdroje). Toto tvrzení si lze ověřit při pozorování difúze Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} s dobou trvání difúze 6, 12, 24, 48 a 72 hodin (Obr. 21 až Obr. 25). Hodnoty koncentračních profilů na následujících grafech odpovídají průměrným hodnotám dat naměřených pro huminové hydrogely v obou kyvetách.



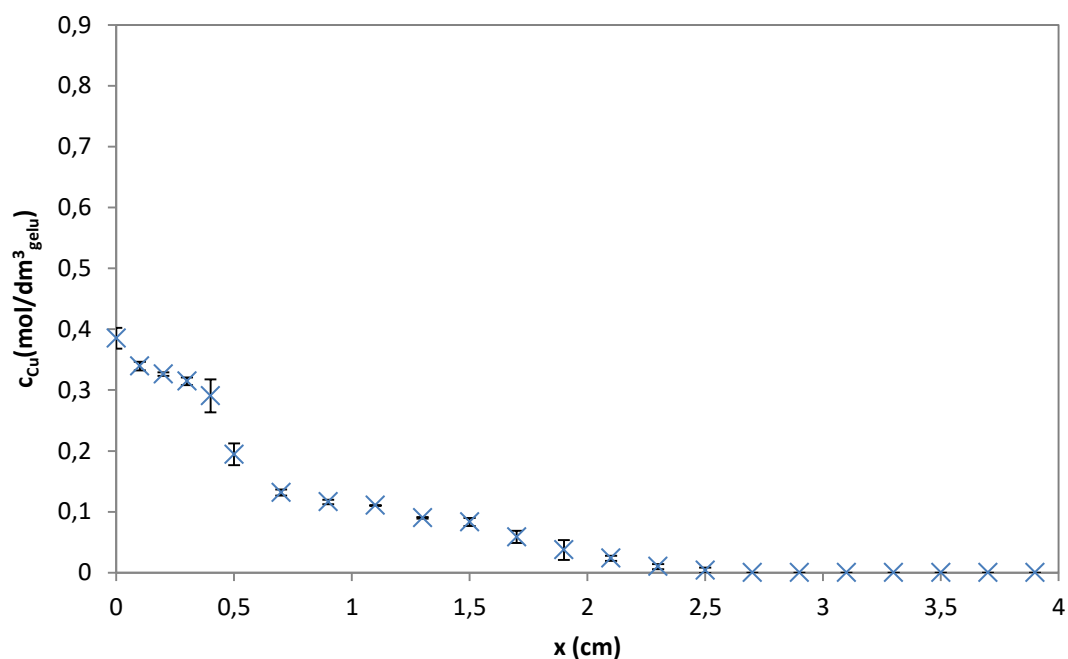
Obr. 21 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 6 hodin



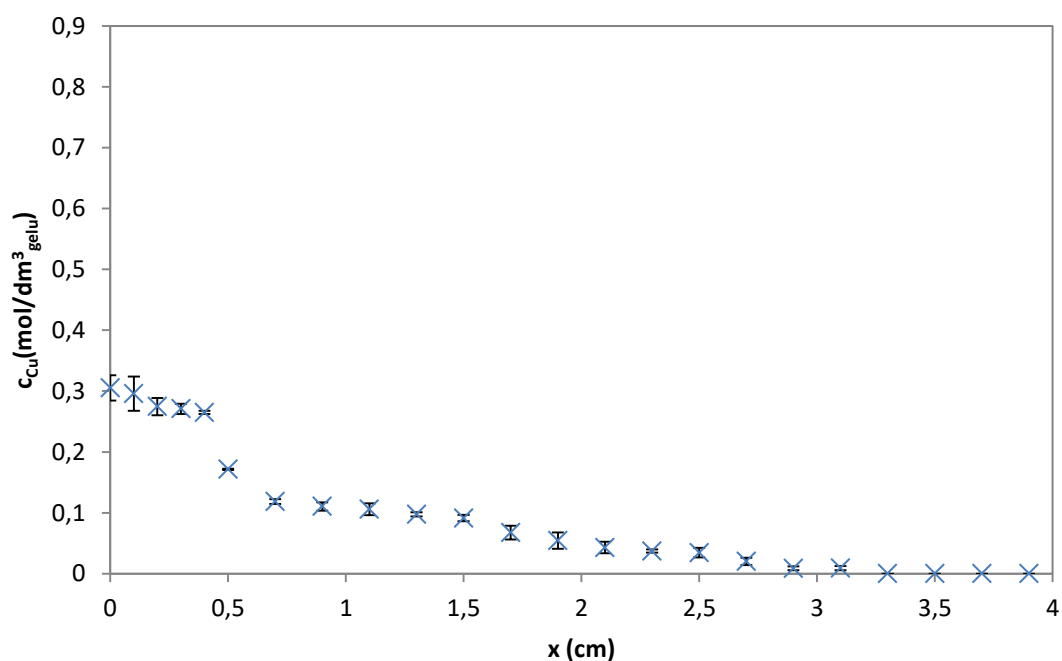
Obr. 22 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 12 hodin



Obr. 23 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 24 hodin

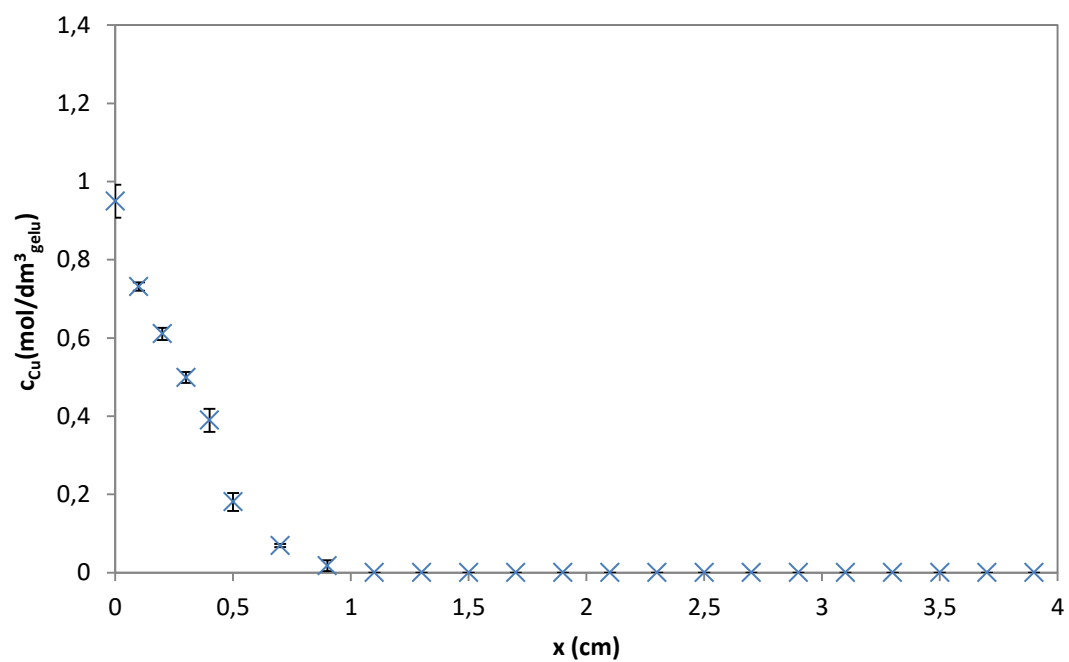


Obr. 24 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 48 hodin

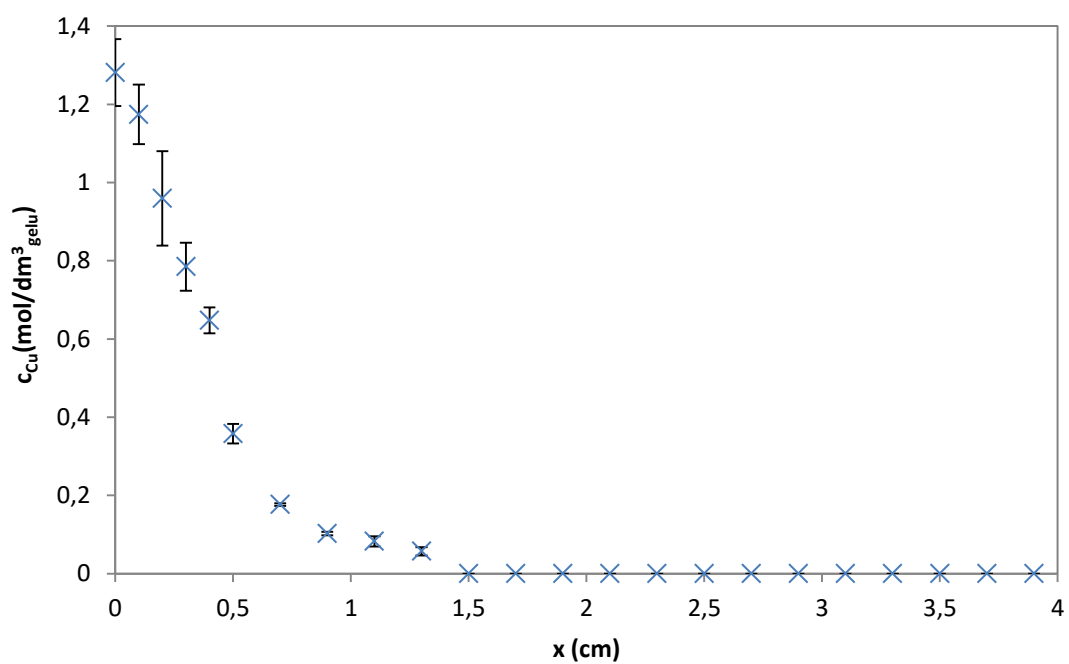


Obr. 25 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 72 hodin

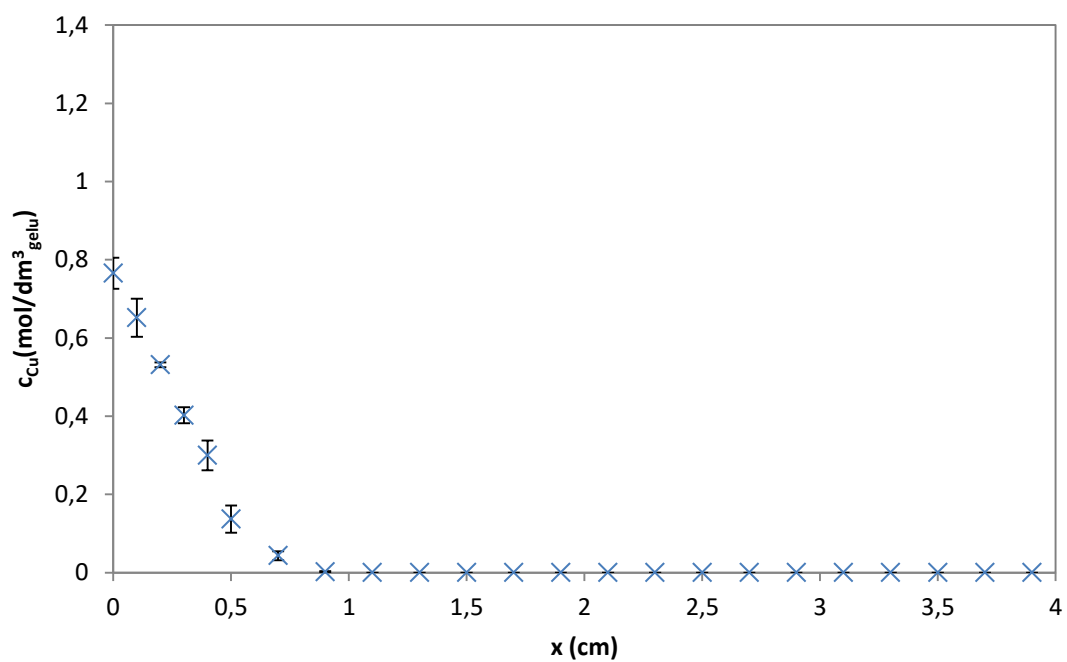
Další možností porovnání koncentračních profilů Cu^{2+} iontů v huminových hydrogelech je pro stejnou dobu trvání difúze, konkrétně 6 hodin. Přičemž hydrogely jsou vždy připraveny z jiného druhu HK (Obr. 26 až Obr. 31).



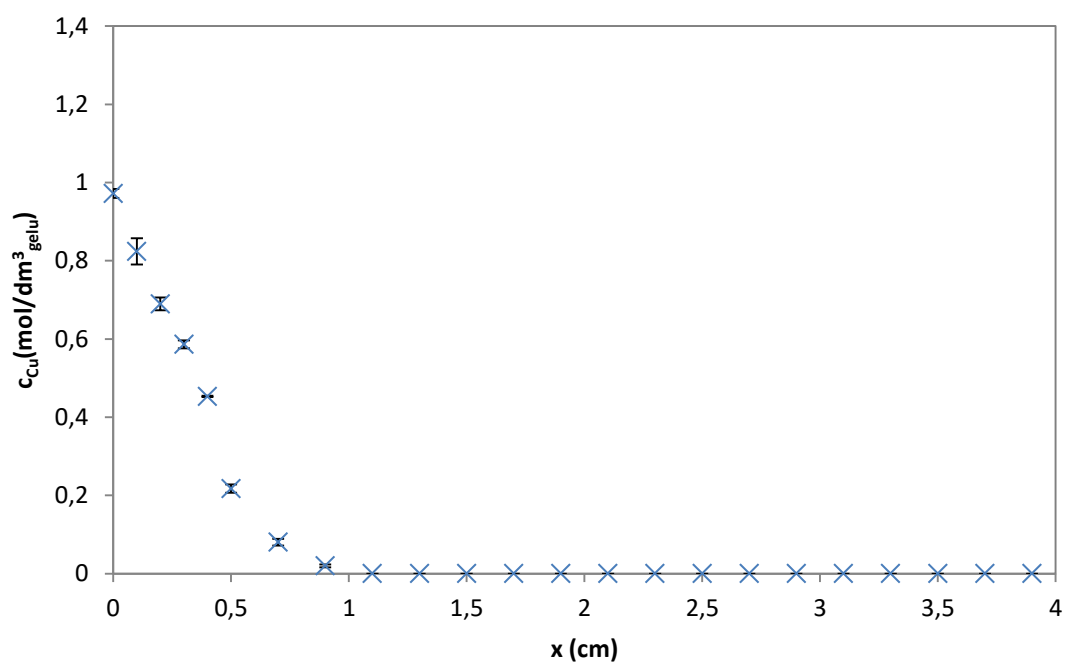
Obr. 26 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{LIG} v čase 6 hodin



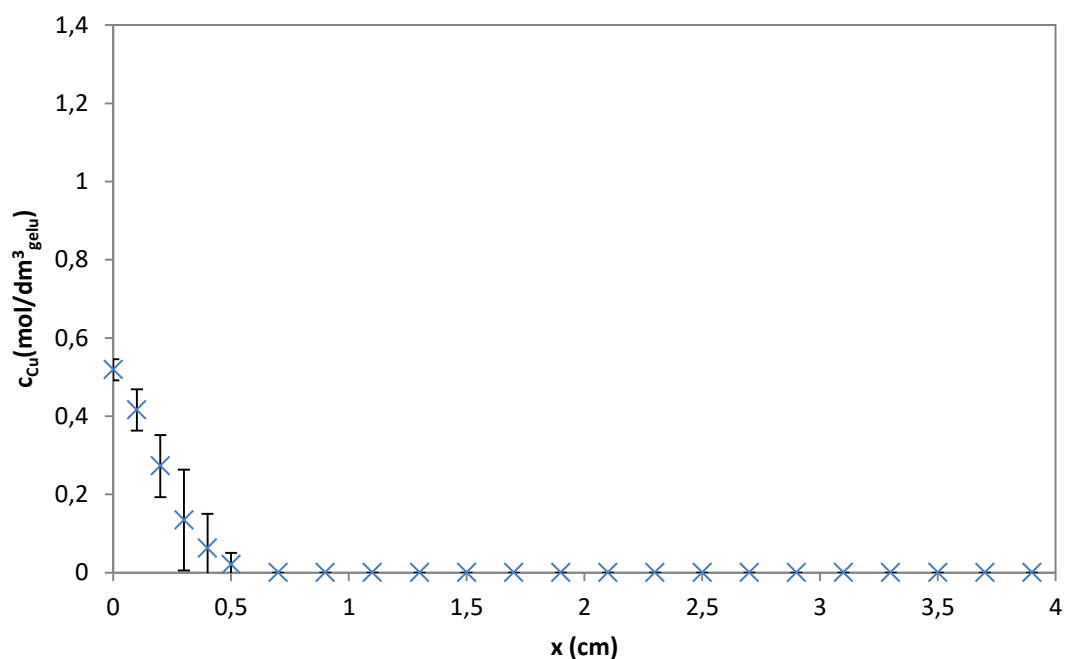
Obr. 27 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{LEO} v čase 6 hodin



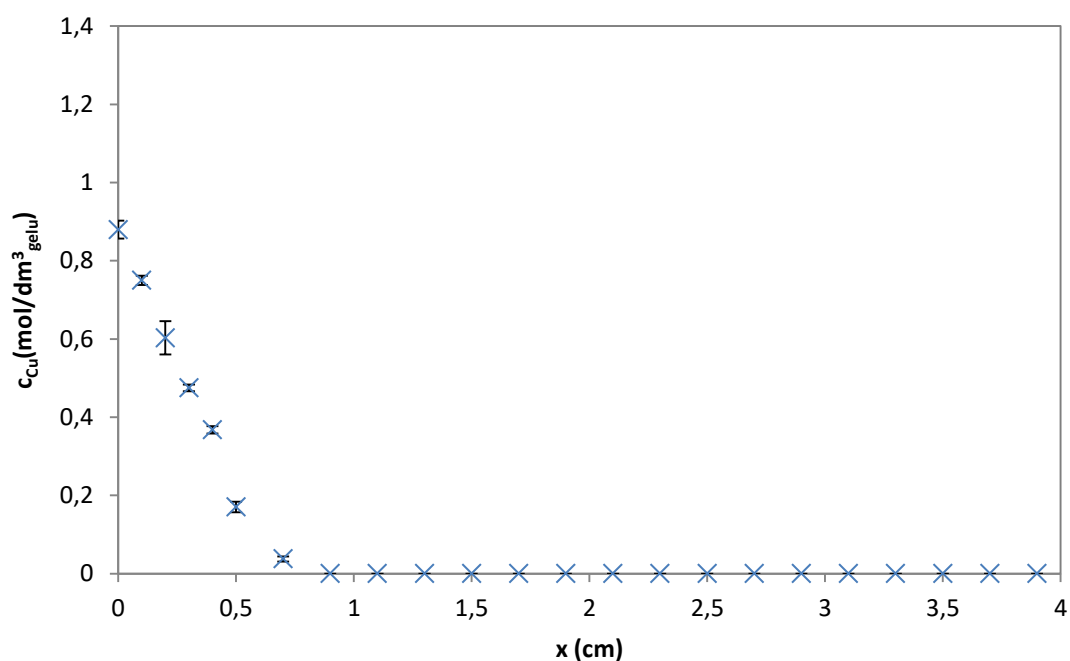
Obr. 28 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} v čase 6 hodin



Obr. 29 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{PP} v čase 6 hodin



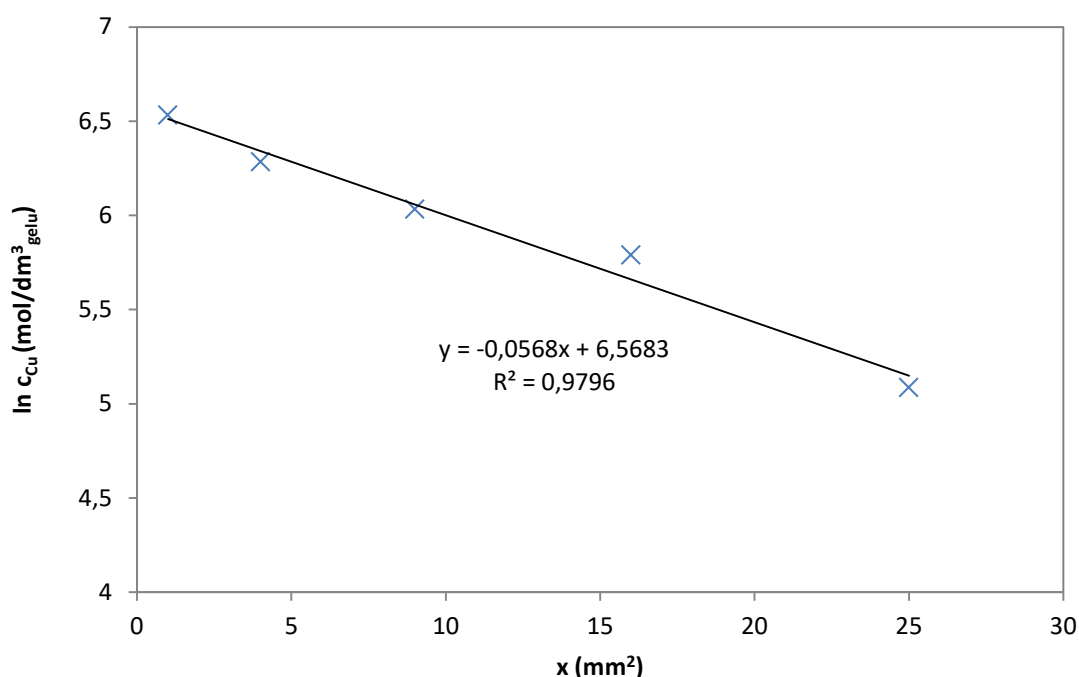
Obr. 30 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{SR} v čase 6 hodin



Obr. 31 Koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu HK_{NA} v čase 6 hodin

Na výše uvedených grafech jsou jen minimální rozdíly, za zmínku však stojí nižší hodnoty koncentrací Cu^{2+} iontů v hydrogelech připravených z huminových kyselin vodního původu. To může být zapříčiněno jejich větší rozpustností na rozdíl od ostatních vzorků HK.

Výpočty a vyhodnocení difúzních koeficientů byly provedeny na základě matematických výpočtů pomocí rovnic uvedených v podkapitole Okamžitý plošný zdroj 2.3.2. Díky tomu, že difúze probíhala pouze v jednom směru, mohl být použit vzorec (5). Pro vyhodnocení difúzního koeficientu je výhodnější vztah (5) zlogaritmovat, čímž bylo získáno jeho lineární vyjádření (6). Vynesením $\ln c_1$ v závislosti na x^2 jsme získali přímku o směrnici (7). Příklad takového proložení je zobrazen pro difúzi Cu^{2+} iontů v gelu HK_{ES} , dobu difúze 6 hodin a kyvetu A (Obr. 18).



Obr. 32 Linearizace koncentračního profilu Cu^{2+} iontů pro kyvetu A v gelu HK_{ES} a čase 6 hodin

Z rovnice (6) je zřejmé, že difúzní koeficient měďnatých iontů v hydrogelu HK je možné určit jak ze směrnice, tak z úseku vynesené lineární závislosti. V rámci této práce byly difúzní koeficienty počítány z dosazením směrnice do vztahu (7).

Při vyhodnocování difuzivity Cu^{2+} iontů v prostředí hydrogelu s obsahem HK je nutné mít na paměti faktory, které mohou mít vliv na výsledky těchto experimentů. Jedním z nich je sterické ovlivnění transportu dané povahou gelové formy huminových kyselin. Druhým faktorem je interakce transportovaných iontů s difúzním prostředím. Oba tyto faktory jsou zohledněny v rovnici (8).

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_t}{\tau_f} \cdot \frac{D}{(1+K)} = \mu \cdot \frac{D}{(1+K)}, \quad (8)$$

kde D_{ef} označuje efektivní difúzní koeficient, který v sobě zahrnuje oba tyto faktory a pomocí kterého byly vypočteny hodnoty efektivních difúzních koeficientů pro jednotlivé HK (Tab. 6). První člen rovnice $\frac{\varepsilon_t}{\tau_f}$ udává poměr pórovitosti a tortuosity a charakterizuje

působení trojrozměrné sítě hydrogelu na difúzní proces. Jednotlivé příspěvky nelze v rámci experimentů separovat jednotlivě, proto se nahrazují souhrnnou veličinou μ , která vyjadřuje vnitřní strukturu hydrogelu s obsahem HK. V rovnici (8) je zavedena taktéž rovnovážná konstanta K reakce Cu^{2+} iontů s HK, jedná se o výše zmiňovaný druhý faktor.

Tab. 6 Hodnoty efektivních difúzních koeficientů gelů HK

vzorek	D_{ef} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	\pm
HK _{LIG}	$2,38 \cdot 10^{-10}$	$5,54 \cdot 10^{-12}$
HK _{LEO}	$3,39 \cdot 10^{-10}$	$4,58 \cdot 10^{-12}$
HK _{ES}	$2,09 \cdot 10^{-10}$	$2,81 \cdot 10^{-12}$
HK _{PP}	$2,13 \cdot 10^{-10}$	$2,61 \cdot 10^{-12}$
HK _{SR}	$0,72 \cdot 10^{-10}$	$9,30 \cdot 10^{-12}$
HK _{NA}	$1,79 \cdot 10^{-10}$	$0,93 \cdot 10^{-12}$

Z tabulky lze vypočítat vyšší hodnoty efektivních difúzních koeficientů pro standard HK_{LEO} a pro vzorek HK_{LIG} připravený alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Naopak nižšími hodnotami se prezentovaly vzorky HK_{SR} a HK_{NA}, jež mají matrici vodního původu. Obecně však mají jednotlivé vzorky HK řádově podobné hodnoty.

6 ZÁVĚR

Cílem práce bylo posoudit transportní vlastnosti huminových kyselin, připravených jak ze standardů (zakoupených od Mezinárodní společnosti *International Humic Substances Society* ve formě izolovaných preparátů), tak s huminovou kyselinou připravenou alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Ze všech vzorků HK byly klasickým postupem, konkrétně rozpuštěním HK v roztoku hydroxidu sodného a následným vysrážením kyselinou sírovou, připraveny hydrogely jednotlivých HK. Jako difúzní médium byly vybrány měďnaté ionty pro jejich vysokou afinitu a silnou vazbu k huminovým kyselinám.

Všechny vzorky HK byly charakterizovány pomocí elementární a termické analýzy, infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací a UV–VIS spektrometrie.

Transportní vlastnosti jednotlivých HK byly charakterizovány pomocí koncentračních profilů měďnatých iontů v huminových hydrogelech a pomocí hodnot efektivních difúzních koeficientů. K jejich stanovení byla využita metoda difúze z okamžitého plošného zdroje, která je založena na počátečním nekonečně malém jednorázovém impulzu difundujících iontů, přičemž v systému následně dochází k transportu sledovaných iontů při velmi malých koncentracích.

Výsledné hodnoty efektivních difúzních koeficientů měďnatých iontů v huminových gelech se příliš neliší. Nejvyšší hodnotou efektivního koeficientu se vyznačoval hydrogel HK připravený ze standardu Leonardite ($3,39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), jehož zdrojovou maticí je hnědé uhlí. Na opačném konci se nacházel hydrogel HK připravený ze standardu Suwannee River ($0,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Při porovnání standardů se vzorkem připraveným z jihomoravského lignitu nebyly nalezeny výrazné rozdíly. Hodnota efektivního difúzního koeficientu vzorku HK_{LIG} je velmi podobná s hodnotami pro HK_{ES} a HK_{PP}. Hodnoty všech efektivních difúzních koeficientů jsou uvedeny v Tab. 6, přičemž tyto hodnoty jsou si velmi blízké. To si lze odůvodnit tím, že ačkoliv se HK v přírodě vyskytují na různých místech, vždy fungují na velmi podobném principu a v přírodě vždy zastávají podobné funkce. A to i přesto, že jsou huminové látky tvořeny směsí mnoha různých molekul. Proto i transport těžkých kovů (v rámci této práce byly vybrány ionty Cu^{2+}) v hydrogelech těchto huminových kyselin musí být velmi podobný.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Drozd, Jerzy, Jerzy Weber, Elzbieta Jamroz a Jakub Bekier. *Humic substances in ecosystems HSE9: Polish Chapter of the IHSS*. Wrocław: Polish Humic Substances Society©, 2012.
- [2] Piccolo, A., Humus and Soil Conservation. *In Humic substances in terrestrial ecosystems*. Ed. A. Piccolo, Elsevier, Amsterdam, 1996. pp. 225–264
- [3] Tan, Kim H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. New York: *Marcel Dekker*, 2003, 386 s. ISBN 08-247-4272-9.
- [4] Jansen, S. A., Malaty, M. a kol.: Structural modeling in humic acids. *Mat. Sci. Eng. C*, 1996, vol. 4, no. 3, pp. 175–179.
- [5] Waksman, Selman A. *Humus: Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature*. Baltimore: The Williams & Wilkins company, 1936, 526 s.
- [6] Timofeevna Shirshova, Ludmila, Elham A. Ghabbour a Geoffrey Davies. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*. 2006, vol. 133, 3-4, s. 204–216.
- [7] Jones, M., N., Bryan N., D.: Colloidal properties of humic substances. *Advances in colloid and interface science* 78, 1998, s. 1–48.
- [8] Stevenson, F. Humus Chemistry: *Genesis, Composition, Reactions*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1994, 496 s. ISBN 04-715-9474-1.
- [9] Steinbüchel, A., Hofrichter, M.: Biopolymers., Volume 1, *Lignin, humic substances and coal*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 513 s. ISBN 3-527.-30220-4
- [10] Piccolo, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Soil Science*. 2001, vol. 166, no. 11, p. 57–134.
- [11] Klučáčková, M., M. Pelikán, P. Lapčík, L. Lapčíková, B. Kučeřík a J. Kaláb. Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids: I. Properties and Reactivity of Humic and Fulvic Acids. *Journal of polymer materials*. Calcutta: Oxford, 2000, roč. 17, č. 4, s. 337–356. ISSN 0970-0838.
- [12] Žbáňková P., Klučáková M.: Lignitic Humic Acid as Aid in Soil Remediation. *In Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral Processing*. Part I (Ed. P. Fečko, V. Čablík), pp. 263-8, VŠBTU Ostrava, Ostrava 2004. ISBN 80-248-0559-6.
- [13] Gaffney, Jeffrey S. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment. Washington: *American Chemical Society*, 1996, 338 s. ISBN 08-412-3468-X.
- [14] Ghabbour, E. A. Humic Substances: Versatile Components of Plants, Soil and Water. Cambridge: *Royal Society of Chemistry*, 341 p. ISBN 08-540-4855-3.

- [15] Ghabbour, E. A., Khairy, A. H., Cheney, D. P., Gross, V., Davies, G., Gilbert, T. R., Zhang, X. Isolation of humic acid from the brown algae *Pilayella littoralis*. *Journal of Applied Phycology*. 1994, vol. 6, no. 5-6, p. 459–468.
- [16] Žáček, Ladislav. *Hydrochemie: Organické látky ve vodách*. Vyd. 1. Brno: VUTUM, 1998. ISBN 80-214-1167-8.
- [17] Flaig, W.: Chemistry of humus materials. *Suomen Kemistilehti B*, 1960, vol. 33A, pp. 229-51.
- [18] Thorn, K. A., Pettigrew, P. J., Goldenberg, W. S., Weber, E. J. Covalent Binding of Aniline to Humic Substances. 2. NMR Studies of Nucleophilic Addition Reactions. *Environmental Science*. 1996, vol. 30, no. 9, p. 2764–2775
- [19] Iso, Christl, Milne, Chris J. Kinniburgh David G. and Kretzschmar Ruben. Relating Ion Binding by Fulvic and Humic Acids to Chemical Composition and Molecular Size. 2. *Metal Binding. Environmental Science & Technology* [online]. 2001 35 (12),s. 2512–2517 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1021/es0002520
- [20] Fuentes, Marta, Maite Olaetxea, Roberto Baigorri, Angel M. Zamarreno, Philippe Etienne, Philippe Laine, Alain Ourry, Jean-Claude Yvin a Jose M. Garciamina. Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013, vol. 129, s. 14–17
- [21] Gevaio, B. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*. 2000, vol. 108, issue 1, s. 3–14. DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00197-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749199001979>
- [22] Schnitzer, M, Khan, S., U.: Humic substances in the environment. *Marcel Dekker, INC.*, New York, 1972.
- [23] Pena-Mendez E.M., Havel J., Patočka J.: Humic substances – compounds of still unknown structure: application in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl Biomed* 3(1): 13–24, 2005.
- [24] Singh, D., Daharwal, S. J., Rawat, M.: Hydrogels-A potent carter in wound healing. *Res. J. Pharm. Techno.l*, 2008, vol. 1, no. 1, pp. 6–13.
- [25] Klöcking, R. a Helbig, B.: Medical Aspects and Applications of Humic Substances. In *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*. Ed. A. Steinbüchel a R. H. Marchessault, pp. 1–17, Willey – VCH Verlach, Weinheim, 2005.
- [26] Pouchlý, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, 198 s. ISBN 80-7080-422-x.
- [27] Bartovská, Lidmila a Marie Šišková. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002, 192 s. ISBN 80-7080-475-0.
- [28] Novák, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001, p. 271, 314–317. ISBN 80–7080–436–x.

- [29] Brdička, Rudolf, Mirko Kalousek a Alexandr Schutz. *Úvod do fyzikální chemie: Soly lyofobní a lyofilní*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1972, s. 497.
- [30] Bartovská, Lidmila a Marie Šišková. Co je co v povrchové a koloidní chemii [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005 [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/
- [31] Fears, M. A. a kol.: Syneresis and rheology of weak colloidal particle gels. *Colloids Surf.*, A, 2006, vol. 288, no. 1 – 3, pp. 170-179.
- [32] Lipatov, S., M.: *Fyzikálna chémia koloidov*. Bratislava, Štátné nakladateľstvo technickej literatúry, 1954.
- [33] Kleber, M. a Johnson, M. G. Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter. In. *Advances in Agronomy*. Ed. L. Donald, London: Academic, 2010, p. 77–142. ISBN 978-012-3810-359.
- [34] Abdul, Abdul S., Thomas L. Gibson a Devi N. Rai. Use of humic acid solution to remove organic contaminants from hydrogeologic systems. *Environmental Science & Technology* [online]. 1990, vol. 24, issue 3, s. 328–333 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1021/es00073a006
- [35] Masaro, L., Zhu, X., X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in polymer science*, číslo 24, 1999. s. 731–775.
- [36] Crank, J.: The mathematics of Diffusion, *Oxford University Press*, 1970.
- [37] Dojčanský, J., Longauer, J.: *Chemické inžinierstvo II*, 1. vydání, Bratislava 2000, PPA Bratislava, ISBN 80–967064–8–9.
- [38] Cussler, E.L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1984.
- [39] Masaro, L., Zhu, X. X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, vol. 24, no. 5, pp. 731–775.
- [40] Martyniuk, H., Wieckowska, J. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Process. Technol.* 2003, no. 1–3, vol. 84, s. 23–36.
- [41] Klučáková, M., Pekař, M. Physical and chemical kinetics in humic dispersions. In *Humic substances: molecular details and applications in land and water conservation*. Ed. Ghabbour, E. A., Davies, G. New York: *Taylor and Francis*, 2005. ISBN 1–59169–031–5. p. 167–188.
- [42] Tipping, E., Hurley, M. A. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992, no. 18, vol. 56, s. 3627–3641.
- [43] Manunza, B., Deiana, S., Maddau, V., Gessa, C., Seeber, R. Stability Constants of Metal-Humate Complexes: Titration Data Analyzed by Bimodal Gaussian *Distribution*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995, vol. 59, s. 1570–1574.

- [44] Ghabbour, E. A., Shaker, M., El-Touhky, A., Abid, I. M., Davies, G. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acids: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II). *Chemosphere*, 2006, vol. 63, s. 477–483.
- [45] Sedláček, P.; Klučáková, M. Diffusion Experiments as a New Approach to the Evaluation of Copper Transport in Humics-containing Systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* 2009, Vol. 74, No.9, p. 1323–1340
- [46] Klučáková, M.; Pekař, M. Transport of Copper(II) Ions in Humic Gel – New Results from Diffusion Couple. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009. Vol. 349, No. 1–3 , p. 96-101. ISSN 0927-7757.
- [47] Kalina, M.; Klučáková, M.; Sedláček, P. Utilization of Fractional Extraction for Characterization of the Interactions between Humic Acids and Metals. *Geoderma* 2013, Vol. 207-208, p. 92–98. ISSN 0016-7061.
- [48] Klučáková, M.; Kalina, M.; Sedláček, P., Grasset, L. Reactivity and Transport Mapping of Cu(II) Ions in Humic Hydrogels. *Journal of Soil and Sediments* 2014, Vol. 14, No. 2, p.368–376. ISSN 1439-0108.
- [49] Klučáková, M., Pekař, M. Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. IV. *Study of Interactions of Cu²⁺ Ions with Humic Gels and Final Comparison*, *Journal of Polymer Materials* 2003, Vol. 20, No. 2, p. 155–162.
- [50] Sedláček, P.; Klučáková, M. Simple Diffusion Method Applied in Evaluation of Metal Transport in Model Humic Matrices. *Geoderma* 2009, Vol. 153, No.1-2, p. 286–292.
- [51] Klučáková, M.; Pekař, M. Study of Diffusion of Metal Cations in Humic Gels. In *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials* (Ghabbour E.A., Davies G., Eds.). Taylor & Francis, New York 2004, p. 263–273. ISBN 0-59169-015-3
- [52] Source Materials for IHSS Samples: Standard Samples. PERDUE, M. *International Humic Substances Society: Natural Organic Matter Research* [online]. 1. Denver, Colorado, USA: IHSS, © 2017, [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://humic-substances.org/source-materials-for-ihss-samples/>
- [53] Klavins, M., Purmalis, O. Properties and structure of raised bog peat humic acids. *Journal of Molecular Structure*. 2013, vol. 1050, s. 103–113.
- [54] Novák, F., Šestauberová M., Hrabal, R. Structural features of lignohumic acids. *Journal of Molecular Structure*. 2015, vol. 1093, p. 179–185.
- [55] Baigorri, R., Fuentes, M., González-Gaitano, G., García-Mina, J. M., Almedros, G., González-Vila, F. J. Complementary Multianalytical Approach To Study the Distinctive Structural Features of the Main Humic Fractions in Solution: Gray Humic Acid, Brown Humic Acid, and Fulvic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009, vol. 57, no. 8, p. 3266–3272.

- [56] Chang, R. R., Mylotte, R., Hayes, M. H. B., McLnerney, R., Tzou, Y. M. A comparison of the compositional differences between humic fractions isolated by the IHSS and exhaustive extraction procedures. *Naturwissenschaften*. 2014, vol. 101, no. 3, p. 197–209.
- [57] Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. R. A. Meyers, Chichester, UK: John Wiley, 2006, p. 10815–10837. ISBN: 978-0-47-002731-8.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Použité symboly

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
c, c_i	koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
J	difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
D	difúzní koeficienty	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ε_t	efektivní pórovitost hydrogelu	
τ_f	tortuosita hydrogelu	
μ	strukturní faktor hydrogelu	
K	rovnovážná konstanta imobilizace	
D_{ef}	efektivní difúzní koeficienty	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
x	prostorová souřadnice, vzdálenost	m
y	prostorová souřadnice, poloha	m
p	tlak	Pa
T	teplota	K
t	čas	s
π	ludolfovo číslo	
n_{celk}	látkové množství	mol
A	plocha	m^2

8.2 Použité zkratky

Zkratka	Význam zkratky
HL	humínové látky
HK	humínové kyseliny
FK	fulvínové kyseliny
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření
DK	difúzní koeficient
HK _{LIG}	humínové kyseliny připravené alkalickou extrakcí z lignitu
HK _{LEO}	Leonardite standard huminových kyselin
HK _{ES}	Elliott Soil standard huminových kyselin
HK _{PP}	Pahokee Peat standard huminových kyselin
HK _{SR}	Suwannee River standard huminových kyselin
HK _{NA}	Nordic Aquatic standard huminových kyselin